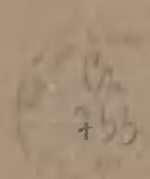


AKADEMIA TECHNICZNO-ROLNICZA
IM. JANA I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH
W BYDGOSZCZY

ZESZYTY NAUKOWE NR 172

CHEMIA
I TECHNOLOGIA CHEMICZNA 10



BYDGOSZCZ - 1991

AKADEMIA TECHNICZNO-ROLNICZA
IM. JANA I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH
W BYDGOSZCZY

ZESZYTY NAUKOWE NR 172

CHEMIA
I TECHNOLOGIA CHEMICZNA 10

62
733

BYDGOSZCZ - 1991

PRZEWODNICZĄCY KOMITETU REDAKCYJNEGO
prof. dr hab. Ojcumiła Stefaniak

REDAKTOR NAUKOWY
dr inż. Jerzy Jaworski

OPRACOWANIE REDAKCYJNE I TECHNICZNE
mgr Aleksandra Ławniczak, Zbigniew Gackowski

Wydano za zgodą Rektora
Akademii Techniczno-Rolniczej
w Bydgoszczy

ISSN 0208-6360

**WYDAWNICTWO UCZELNIANE AKADEMII TECHNICZNO-ROLNICZEJ
W BYDGOSZCZY**

Wyd. I. Nakład 150 egz. Ark. wyd. 4,15. Ark. druk. 3,75. Papier kl. V.
Oddano do druku w maju 1991 r. Druk ukończono w czerwcu 1991 r.

MEN

Prasowe Zakłady Graficzne w Bydgoszczy, ul. Dworcowa 13.
Zamówienie nr 1148/91.

1825/91

Spis treści

	str.
1. Zygmunt Cybulski, Jolanta Strzelecka - Badania krystalograficzne struktury $Tl_{0,5}WS_2$	5
2. Romuald Gogolin, Ewa Maćkowska, Jerzy Gaca - Wpływ niektórych substancji na proces tworzenia barwy w związkach termoczułych .	9
3. Ewelina Drałus, Andrzej Kopkowski, Andrzej Zakrzewski - Otrzymywanie i badanie właściwości fizykochemicznych pochodnych sulfonu fenylowo-fenacylowego (β -ketosulfonów)	19
4. Andrzej Gorączko, Dorota Janota - Kompensacja zmian przepływu w stałociśnieniowej chromatografii cieczowej	27
5. Andrzej Gorączko, Dorota Janota - Minimalizacja negatywnych następstw zagazowania w stałociśnieniowych chromatografach cieczowych	31
6. Kazimierz Piszczek, Renata Gruszka, Jolanta Tomaszewska - Badania żelowania mieszanin plastyfikowanego poli/chlorku winylu/ z kauczukiem Nipol N-41	37
7. Leszek Skraga, Kazimierz Piszczek - Badania niektórych właściwości wtryskowego politereftalanu etylenowego	45
8. Stanisław Zajchowski, Jan Skraga, Renata Gruszka, Jolanta Tomaszewska - Badania wpływu zawartości kredy na przebieg procesu żelowania plastyfikowanego poli/chlorku winylu/	53

Zygmunt Cybulski
Jolanta Strzelecka *

BADANIA KRYSZALOGRAFICZNE STRUKTURY $Tl_{0,5}WS_2$

Dokonano krystalograficznej analizy debyeogramu $Tl_{0,5}WS_2$. Ustalono, że krystalizuje on w układzie heksagonalnym i daje się przyporządkować do grupy przestrzennej P622.

1. WSTĘP

$Tl_{0,5}WS_2$ może być interpretowany jako interkalowany siarczek wolframu WS_2 . Interkalacja faz typu molibdenitu była przedmiotem badań Rüdorffa [2] i Whittingham'a [4]. Obydwaj autorzy, jak również Schöllhorn [3], prowadzili reakcje w fazach heterogenicznych z zastosowaniem n-butylo-litu. Jedyne nieliczne prace traktują o reakcjach interkalacji WS_2 prowadzonych w fazie stałej.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Preparat został otrzymany z pojedynczych pierwiastków w postaci proszku [1]. Proszek ten, po uprzednim roztarciu, poddano analizie rentgenograficznej metodą Debye-Scherrer'a. Wartości kątów θ zmierzono komparatorem Abbe'go, a intensywność prążków oszacowano wizualnie. Wskaźniki Millera i teoretyczne wielkości określające intensywność prążków wyliczono z zastosowaniem programu Lazy-Pulverix, który został przystosowany do obliczeń krystalograficznych [5]. Obliczone, jak i obserwowane intensywności zawiera tabela 1.

* Zakład Chemii Wyższej Szkoły Inżynierskiej w Koszalinie

Tabela 1

Odległości międzypłaszczyznowe oraz intensywności prążków

Wielkości zmierzone		Wielkości obliczone		
I [%]	d [pm]	P622		
		I [%]	hkl	d [pm]
100	614,5	100	002	615,5
40 - 60	307,6	61,6	004	307,7
< 20	272,8	0,4	100	271,9
40 - 60	264,9	75	101	265,5
< 20	250,6	6	102 005	248,7 246,2
40 - 60	226,8	48	103	226,7
< 20	204,7	8	006 104	205,2 203,8
40 - 60	192,6	25	105	182,5
< 20	163,9	2	106	163,8
40 - 60	157,3	26	110 111	157,0 155,7
		25	008 112	153,9 152,1
		34	114	139,9

3. WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Stałe sieciowe $Tl_{0,5}WS_2$ wyliczone z debyeogramu dla układu heksagonalnego wynoszą: $a = 314,0$ pm; $c = 1231,0$ pm i odpowiadają stałym sieciowym WS_2 [1]. Przy niewielkiej ilości wprowadzonych jonów talu nie obserwuje się istotnych zmian stałych sieciowych w stosunku do WS_2 .

Otrzymany dyfraktogram proszkowy $Tl_{0,5}WS_2$ wykazuje małą ilość prążków, co niewątpliwie stanowi podstawową trudność w jego interpretacji. Jak przedstawiono w tabeli 1 zadowalające wielkości określające intensywności prążków można uzyskać dla grupy przestrzennej P622 stosując następujące współrzędne położenia atomów dla komórki dwumolowej (TlW_2S_4):

	P622		
	x	y	z
Tl	0,0	0,0	0,0
W	1/3	2/3	1/2
S	1/3	2/3	1/4

Zdecydowanie negatywne wyniki uzyskano przyporządkowując $Tl_{0,5}WS_2$ grupie przestrzennej $P6_3/mmc$, która odpowiada strukturze molibdenitu - właściwej dla WS_2 .

Z przeprowadzonych obliczeń wynika, że wprowadzenie talu w ilości 0,5 mola w przestrzenie van der Waalsa warstwowej struktury siarczku wolframu nie wpływa w istotny sposób na zmianę wielkości jego stałych sieciowych, lecz zmienia symetrię komórki elementarnej. Komórka elementarna $Tl_{0,5}WS_2$ może być przyporządkowana, na podstawie dyfraktogramu proszkowego, grupie przestrzennej $P622$.

LITERATURA

- [1] Cybulski Z., Sienicki W.: Pol. J. Chem. 52, 643 (1978)
- [2] Rüdorff W.: Chimija 19, 489 (1965)
- [3] Schöllhorn R.: Z. Naturf. 31b, 907 (1976)
- [4] Whittingham M.S.: Prog. Solid St. Chem. 12, 41 (1978)
- [5] Yvon K., Jeitschko W., Parthe E.: J. Appl. Cryst. 10, 73 (1977)

THE ANALYSIS OF THE STRUCTURE OF $Tl_{0,5}WS_2$

Summary

The crystal structure of $Tl_{0,5}WS_2$ has been found to be hexagonal symmetry. The determined space group of $Tl_{0,5}WS_2$ is $P622$.

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ $Tl_{0,5}WS_2$

Резюме

Путём интеркаляции WS_2 таллием получили $Tl_{0,5}WS_2$. Установили, что кристаллизуется он в гексагональной системе и относится к пространственной группе $P622$.

Romuald Gogolin
Ewa Maćkowska
Jerzy Gaca

WPLYW NIEKTÓRYCH SUBSTANCJI NA PROCES TWORZENIA BARWY
W ZWIĄZKACH TERMOCZUŁYCH

Przebadano wpływ różnych substancji organicznych na proces tworzenia barwy w warstwie termoczułej, której głównym składnikiem jest pochodna triarylometanu i fluoranu, rozproszona w alkoholu poliwinylowym lub luwiskolu. Stwierdzono, że niektóre z tych substancji wykazują właściwości katalityczne, obniżające temperaturę wybarwienia warstwy termoczułej. Do grupy tej należą przede wszystkim związki zawierające grupę -OH.

1. WSTĘP

W ostatnich dwóch dekadach opublikowano wiele prac poświęconych związkom termoczułym. Związki te znalazły zastosowanie: w papierach termoczułych [9, 12, 13], do pomiaru temperatury [5], jako pisaki [10] i wyświetlacze termoczułe [4]. Reakcje tworzenia się barwników pod wpływem zmian temperatury były przedmiotem intensywnych badań prowadzonych przez NASSA w zakresie programów kosmicznych [1, 2].

Proces, w którym obraz widzialny otrzymuje się bezpośrednio przez działanie energii cieplnej na materiały termoczułe można określić ogólną nazwą „termografia”. Mechanizm otrzymywania obrazu dzieli się na [11]:

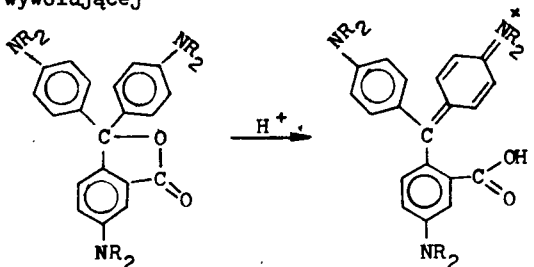
- właściwie termograficzny,
- fototermograficzny,
- elektrotermograficzny.

W procesie właściwie termograficznym (będącym przedmiotem naszych badań) do rejestracji stosuje się dwa rodzaje papierów:

- z powierzchnią termoczułą, zabarwiającą się na skutek przemian fizycznych zachodzących pod wpływem temperatury,
- termoreakcyjne, wymagające reakcji termochemicznej.

Obecnie stosowane papiery termoczułe używane do rejestracji obrazu wymagają materiałów, w których zmiana barwy zachodzi w sposób nieodwracalny, z dużą szybkością i przy niskiej energochłonności. Bardzo liczne patenty wykazują, że poszukiwania nowych materiałów spełniających te wymagania są

empiryczne, ponieważ mechanizm tworzenia się barwy nie jest w pełni jasny [10]. Igarasaki [6] sugeruje, że reakcja tworzenia barwy spowodowana jest topnieniem składników zawartych w warstwie termoczulej. Inni autorzy [3] mechanizm tworzenia barwy tłumaczą obecnością protonu pochodzącego z substancji wywołującej

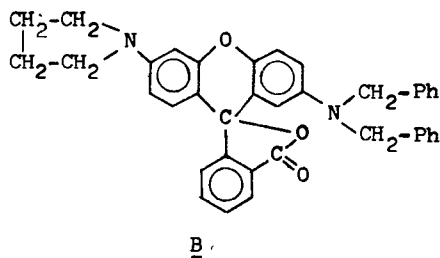
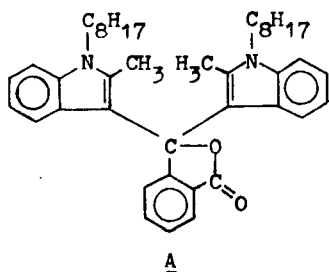


Celem pracy było zbadanie wpływu niektórych substancji na proces tworzenia barwy. Wybrano substancje z grupą $-OH$ lub $-NH$, $-SH$ i $-CH$, łatwo odszczepiające proton, i dla odniesienia substancje nie posiadające reaktywnego wodoru.

2. OMÓWIENIE WYNIKÓW

Biorąc pod uwagę możliwości produkcyjne i aspekty technologiczne, do badań wybrano następujące związki:

- 1) 3,3-diaryloftalid (wzór A) barwiący się pod wpływem ogrzewania na czerwono,
- 2) pochodną fluoranu (wzór B) barwiącą się pod wpływem ogrzewania na zielono.

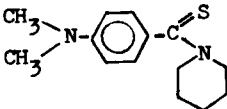
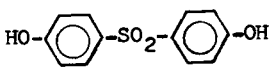
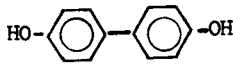
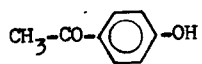
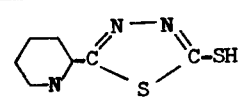
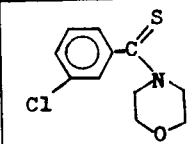
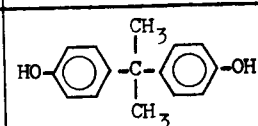
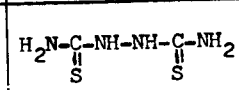
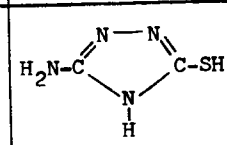


Na bazie tych związków sporządzono emulsje z substancjami podanymi w tabeli 1.

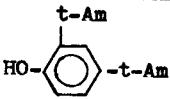
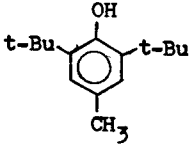
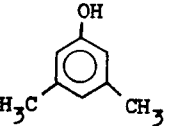
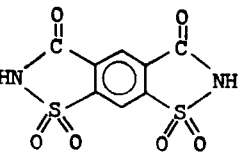
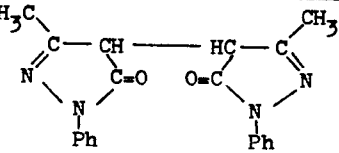
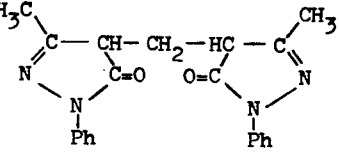
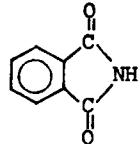
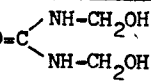
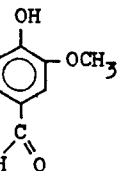
Badania wykazały, że dobrym czynnikiem rozpraszającym jest poliwinylpiperolidon (luwiskol), ponieważ uzyskane w nim emulsje, zarówno dla związku A jak i B, są jednorodne i dobrze rozpraszają się na papierze. Alkohol poliwinylowy jest dobrym czynnikiem rozpraszającym dla związku B, natomiast związek A słabo dysperguje w alkoholu poliwinylowym, dając papiery o niejednorodnej powierzchni warstwy termoczulej.

Tabela 1

Barwa warstwy termoczułej w zależności od składu emulsji

Lp.	Wzór chemiczny katalizatora	Kolor emulsji			
		alkohol poliwinylowy		luwiskcl	
		<u>A</u>	<u>B</u>	<u>A</u>	<u>B</u>
1	2	3	4	5	6
1		-	bezbarwny	jasno- żółty	jasno- czerwony
2		jasno- czerwony	jasno- zielony	jasno- żółty	jasno- czerwony
3		bezbarwny	bezbarwny	jasno- żółty	jasno- czerwony
4		bezbarwny	bezbarwny	jasno- czerwony	zielono- czerwony
5		bezbarwny	bezbarwny	jasno- czerwony	jasno- czerwony
6		jasno- czerwony	bezbarwny	jasno- żółty	kremowy
7		jasno- czerwony	jasno- szary	jasno- czerwony	jasno- czerwony
8		jasno- czerwony	bezbarwny	jasno- żółty	jasno- czerwony
9		-	jasno- czerwony	bezbarwny	jasno- czerwony

od. tabeli 1

1	2	3	4	5	6
10		ciemno- czerwony	ciemno- zielony	ciemno- czerwony	ciemno- zielony
11		bezbarwny	jasno- czerwony	jasno- czerwony	jasno- czerwony
12		ciemno- czerwony	ciemno- zielony	ciemno- czerwony	ciemno- zielony
13		czerwony	ciemno- zielony	czerwony	zielony
14		jasno- czerwony	bezbarwny	bezbarwny	jasno- czerwony
15		ciemno- żółty	żółto- zielony	ciemno- żółty	zielono- żółty
16		jasno- czerwony	bezbarwny	bezbarwny	jasno- czerwony
17		bezbarwny	jasno- czerwony	bezbarwny	jasno- czerwony
18		jasno- czerwony	bezbarwny	jasno- czerwony	kremowy

Stwierdzono, że temperatura wybarwienia warstwy termoczułej (związek A w luwiskolu bez dodatku innych substancji) jest wyższa o 60 K od temperatury wybarwienia warstwy termoczułej (związek A w alkoholu poliwinylowym) i wyższa od temperatury topnienia czystego związku A. Podobny efekt zaobserwowano badając termoczułość emulsji związku B. W celu obniżenia (ze względów utylitarnych) temperatury uzyskiwania barwy emulsji zawierającej tylko związek A lub B wytypowano związki zamieszczone w tabeli 1.

Wpływ katalizujący czy inhibitujący badanych substancji na temperaturę wybarwienia warstwy termoczułej porównano z temperaturą wybarwienia papierów pokrytych emulsją zawierającą tylko związek A oraz B w luwiskolu lub alkoholu poliwinylowym. Niektóre emulsje topią się na powierzchni papieru przed początkiem wybarwienia.

Z danych przedstawionych w tabeli 2 wynika, że papier obłany emulsją, w której obok związku A i B wprowadzono dodatkowe substancje 1 - 18 (tabela 1) zabarwia się w niższej lub wyższej temperaturze.

Tabela 2

Wpływ dodatku substancji na temperaturę
wywoływania barwy na papierze termoczułym

Substancja (nr z tab.1)	Temperatura powstawania barwy K			
	alkohol poliwinylowy		luwiskol	
	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>A</u>	<u>B</u>
związek	383	468	443	458*
1	-	443	403	433*
2	373	408	403	413*
3	363	368	356*	368
4	348	363	348*	363*
5	458	453	413	428
6	-	363	353	363*
7	373	383	383*	373
8	408	453*	363*	413
9	-	488*	483*	458*
10	-	-	-	-
11	443*	423*	343	348*
12	-	-	-	-
13	338	413	338	413
14	443	493	463	468
15	373	403	373	293
16	458	443*	463*	468
17	423	473	423	463
18	353	348*	363	348*

* równoczesne tworzenie barwy i topienie się warstwy termoczułej

Na podstawie przeprowadzonych badań można wnioskować, że dodatek substancji zawierających grupę $-OH$ (2, 3, 4, 7, 10, 11, 12, 18) obniża temperaturę początku tworzenia się barwy na papierze termoczułym, co sugeruje wpływ wodoru z grupy fenolowej na ten proces. Ten sam fakt może tłumaczyć korzystniejsze działanie alkoholu poliwinylowego niż luwiskolu. Substancje 10, 12 są już tak aktywne, że otrzymane z ich udziałem emulsje termoczułe barwią się w temperaturze pokojowej. Osłabione działanie 11 w stosunku do 10 i 12 (emulsja w alkoholu poliwinylowym) wynika prawdopodobnie z faktu zawady przestrzennej charakterystycznej dla struktury 11. Związki 5, 8, 9, 13, 14, 15, 16, 17 posiadające mniej reaktywny wodór niż związki fenolowe nie zachowują się już tak jednoznacznie. Związki 13 i 15 obniżają, a związki 5, 9, 14, 16 i 17 podwyższają temperaturę powstawania barwy (tabela 2).

Jednocześnie stwierdzono, że związek 6 nie posiadający w swojej strukturze reaktywnego wodoru obniża temperaturę wywoływania barwy, co sugerowałoby, że tworzenie barwnika nie zawsze wymaga obecności reaktywnego wodoru.

Ogrzewając związek A z udziałem różnych substancji wybranych z tabeli 1 otrzymano barwnik czerwony, który niezależnie od użytej substancji charakteryzuje się stałą wartością λ_{\max} i jednakową masą molową potwierdzoną wynikami widma masowego. Analogiczne wyniki obserwowano badając widmo masowe i UV-Vis związku B.

Różne temperatury tworzenia się barwnika w obecności różnych stosowanych substancji (tabela 2) przy równocześnie stałym jego składzie wskazują na to, że substancje te nie są chemicznymi wywoływaczami barwy, ale tylko mniej lub bardziej katalizują ten proces.

3. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

(N-oktylo-2-metylo)-bisindolilo-3-ftalid (A)

Związek otrzymano zgodnie z [7]. Temperatura topnienia 361 - 363 K (88 - 90°C).

Dla $C_{42}H_{52}N_2O_2$ (616,69):

obliczono: 81,8 % C, 8,5 % H, 4,5 % N

otrzymano: 81,2 % C, 8,8 % H, 4,6 % N

UV-Vis

λ_{\max} w kwasie octowym 538 nm

λ_{\max} ogrzanego do 373 K na papierze - 540 nm

Widmo masowe m/e (%)

615,8 (128); 572,7 (452); 557,7 (448); 556,5 (1000); 458,6 (121); 344,8 (111); 308,1 (65); 243 (1013); 229,7 (61); 144,1 (303); 70,9 (69); 69 (61); 57 (226); 43 (482); 41 (397)

Widmo masowe metodą przemiatańia polem

619 (42,9); 617,1 (1000); 616 (730)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CHCl_3)

11,68; 14,03 - grupy CH_3 , 22,58; 26,87; 29,15; 30,01; 31,72 - grupy CH_2 , 163,77; 135,91; 134,27; 125,83; 124,37; 111,72; 110,89 - węgle sp^2 czwartorzędowe, 89,27 - węgiel sp^3 czwartorzędowy, 133,63; 128,93; 125,53; 135,38; 130,57; 119,97; 119,29; 109,07 - węgle sp^2 trzeciorzędowe, 170,81 - grupa karboksylowa, 154,16 - grupa karbonylowa

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)

0,87 (s, CH_3); 1,25 (t, CH_3); 1,62 (m, CH_2); 4,07 (m, NCH_2); 6,75 - 7,87 (m, Ar)

IR (KBr) cm^{-1}

1500, 1600 - pierścień aromatyczny; 1760 - grupa karbonylowa

2'-N,N-dibenzylamino-6'-pirolidynofluoran (B)

Związek otrzymano zgodnie z [8]. Temperatura topnienia 539 - 541 K (176 - 178°C).

Dla $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_3$ (564,65):

obliczono: 80,8 % C, 5,7 % H, 5,0 % N

otrzymano: 80,6 % C, 5,8 % H, 4,7 % N

UV-Vis

λ_{max} w kwasie octowym 700 nm,

λ_{max} ogrzanego do 373 K na papierze - 700 nm.

Widmo masowe m/e (%)

565,5 (22); 564,3 (129); 565,5 (268); 429,6 (142); 428,6 (434); 324,7 (135); 323,9 (487); 304 (186); 302,9 (755); 225,9 (110); 212 (126); 211 (731); 149 (220); 134,2 (109); 91,7 (151); 90,9 (1000)

Widmo masowe metodą przemiatańia polem

564,0 (1000); 560,6 (28,5)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CHCl_3)

25,38; 47,52; 55,69 - grupy CH_2 , 20 węgli sp^2 trzeciorzędowych w tym 2 razy grupy Ph, 7 węgli sp^2 czwartorzędowych, 84,81 - 1 węgiel czwartorzędowy sp^3 ; 169,46 - grupa karboksylowa, 153,07 - grupa ketenowa

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4)

1,75 (q, CH_2); 3,20 (t, NCH_2); 4,27 (s, NCH_3); 6,00 - 7,86 (m, Ar)

IR (KBr) cm^{-1}

1170 - grupa eterowa; 1500, 1600 - pierścień aromatyczny, 1760 - grupa karbonylowa

Substancje wywołujące 1, 5, 6 otrzymano i zidentyfikowano przez dr Marię Santus w laboratorium Akademii Medycznej w Bydgoszczy. Substancje wywołujące 2, 3, 4 otrzymano i zidentyfikowano przez dr Henryka Janotę w laboratorium WTIICH ATR w Bydgoszczy. Pozostałe produkty handlowe, czyste chemicznie.

Przygotowanie emulsji

Związek A lub B rozcierano w młynie kulowym, następnie wytrząsano mechanicznie z luwiskolem lub alkoholem poliwinylowym. Po otrzymaniu zdyspergowanego roztworu dodawano substancji wywołującej barwę (tab. 1) i ponownie wytrząsano. W tak przygotowanej emulsji na 1 mmol związku A lub B przypadają 4 mmole substancji wywołującej. Otrzymaną emulsję наносono na papier za pomocą wałka gumowego. Po wyschnięciu papieru sprawdzano temperaturę wybarwienia warstwy termoczułej (tab. 2).

LITERATURA

- [1] Flint W.L., Grafstein D., Menczel J.: NASSA-CR-86136, 86 (1969); C.A. 71, 76133 (1969)
- [2] Grafstein D., Burkowski R.P., Kornblau M., Flint W.L.: NASSA Spec. Publ. NASSA-SP-159, 53-61 /168/. C.A. 71, 96148 (1969)
- [3] Hancil J., Neuvirt J.: Papier a celuloza 42, 177 (1989)
- [4] Hilborn E.H., Grafstein D.: Pat. USA 3 516 185 /170/. C.A. 73, 47002 (1970)
- [5] Hori B., Kato B., Arima N.: Japan Kokai 136, 585 (1976). C.A. 86, 180747 (1977)
- [6] Igarasaki A., Ikeda T.: Fuji Photo Film 29, 97 (1981)
- [7] Pat. RFN 2 409 112
- [8] Pat. japoński 61 - 291 656
- [9] Sadao M.: Seni Gakkaishi 44, 473 (1988)
- [10] Sidky M.: Chem. Stos. 27, 165 (1983)
- [11] Sluckin A.A., Szebierstow W.I., Borodkina M.S., Sizowa I.D.: Z. Naucz. Prikl. Fotogr. Kinematogr. 26, 4, 304 (1981)
- [12] Tomoharu S.: Seni Gakkaishi 44, 477 (1988)
- [13] Zink R.: Eur. Pat. 266 311

THE INFLUENCE OF SOME SUBSTANCES ON THE COLOURING PROCESS
IN THERMOSENSITIVE LAYER

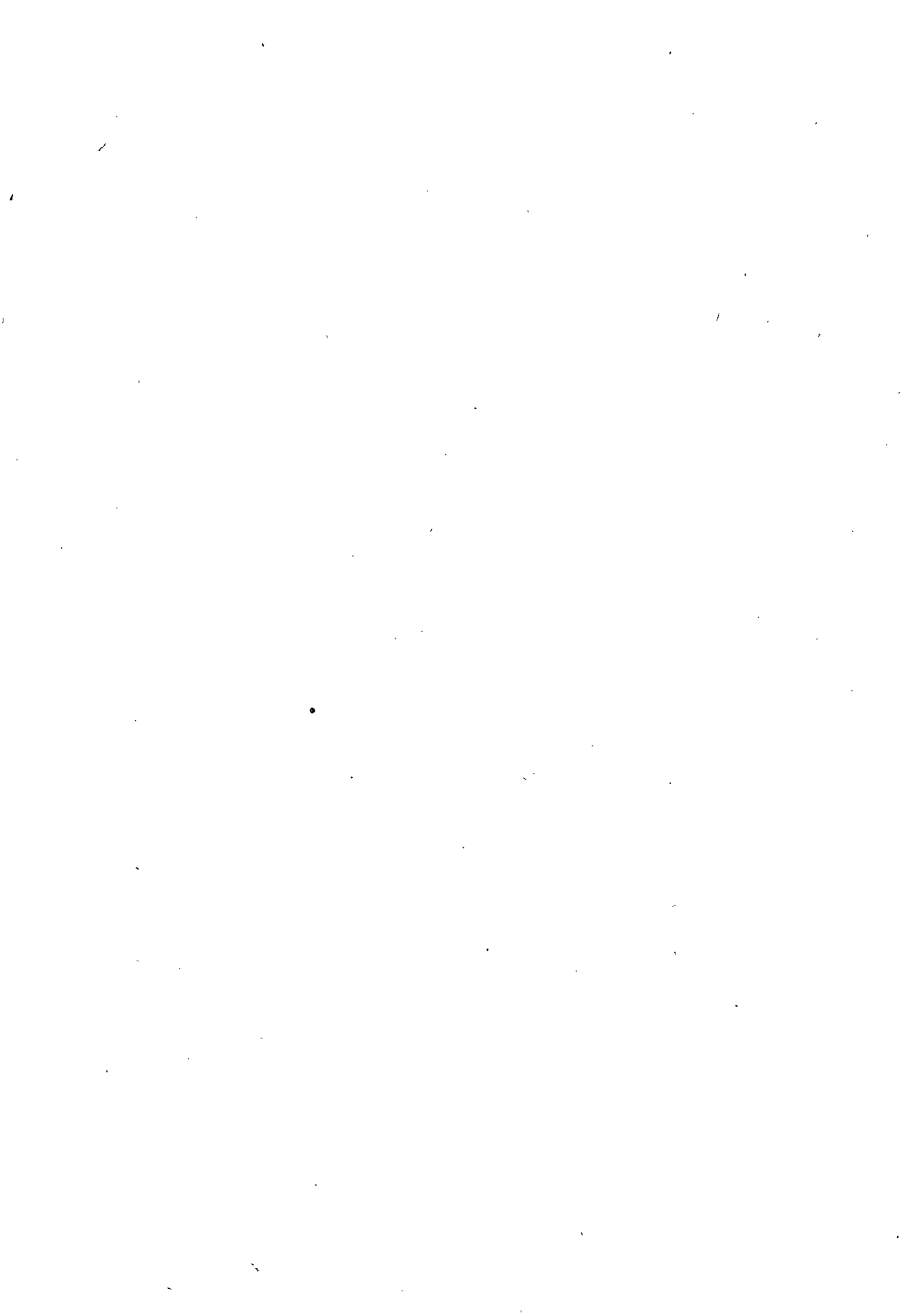
Summary

The influence of various organic substances on the colouring process in thermosensitive layer with triarylmethan or fluorante derivative as the main component has been studied. It has been found out that some of these substances (first of all those containing the -OH group in the molecule) exhibit catalytic properties decreasing the temperature of dyed layer.

ВЛИЯНИЕ РАЗНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ТЕМПЕРАТУРУ ПОЛУЧЕНИЯ ЦВЕТА
ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНОЙ ПЛЕНКИ

Резюме

Исследовали влияние разных органических веществ на температуру получения цвета термочувствительной пленки, главным компонентом которой является производное триарилметана или флуорана, диспергированное в поливиниловом спирте или поливинилпирролидине. Установили, что некоторые из этих веществ имеют каталитические свойства, так как снижают температуру получения цвета. К этой группе относятся прежде всего вещества, имеющие группу OH.



Ewelina Drałus
Andrzej Kopkowski
Andrzej Zakrzewski

OTRZYMYWANIE I BADANIE WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNYCH
POCHODNYCH SULFONU FENYLOWO-FENACYLOWEGO (β -KETOSULFONÓW)

Otrzymano i ustalono budowę 30 pochodnych sulfonów fenylo-
fenacylowych. Budowę zsyntezowanych związków ustalono przy
pomocy klasycznej analizy elementarnej oraz spektroskopowej w
zakresie UV-Vis, IR i $^1\text{H-NMR}$.

1. WSTĘP

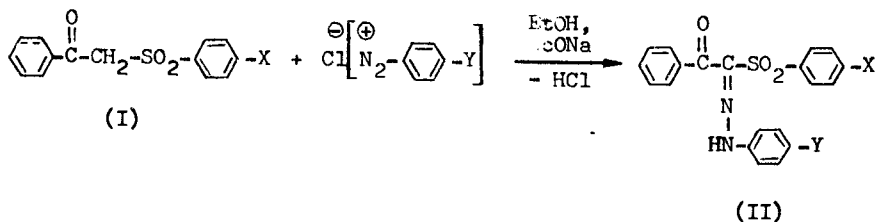
Sulfony fenylo-
fenacylowe należą do grupy związków organicznych, w których grupa metylenowa jest silnie aktywowana przez grupę sulfonylową i karbonylową. Aktywowana grupa metylenowa ulega wielu interesującym i użytecznym reakcjom, jak kondensacje: aldolowa, Claisena, Claisena-Schmidta, Knoevenagela, reakcjom Mannicha, Thorpego, Jappa-Klingemanna, addycji Michaela, a także standardowym reakcjom chlorowania, alkilowania i acylowania.

Inne zastosowania aktywowanych grup metylenowych to synteza różnego rodzaju związków heterocyklicznych w reakcjach Hautzscha, Gattermanna-Skita, Pfitzingera, Niementowskiego i innych.

Szereg związków zawierających grupy metylenowe aktywowane przez grupy sulfonylowe proponuje Parish Chemical Company jako substraty do syntezy rólowych farmaceutyków, barwników, herbicydów, pestycydów itp.

Metody otrzymywania sulfonów fenylo-
fenacylowych oraz ich podstawowe właściwości spektroskopowe przedstawiono w pracach [1, 2]. Niektóre z zsyntezowanych sulfonów fenylo-
fenacylowych wykazują ciekawe właściwości grzybobójcze i mogą być stosowane do ochrony roślin [3].

Celem niniejszej pracy było przeprowadzenie reakcji sulfonów fenylo-
fenacylowych ze związkami diazoniowymi i zbadanie uzyskanych produktów. Dane zawarte w pracy [4] sugerują, że produktami takiej reakcji będą związki o budowie hydrazonów. Przebieg omawianej reakcji można przedstawić za pomocą schematu 1.



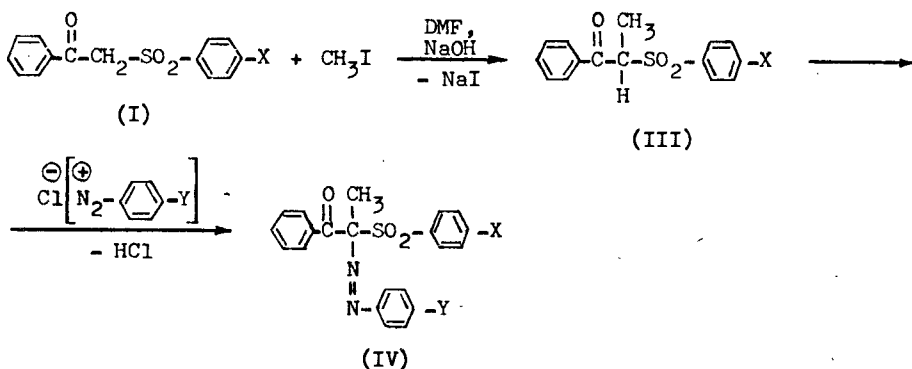
schemat 1

gdzie:

X = H, Cl, Br, NHAc

Y = H, Cl, Br, CH₃, OCH₃, NO₂

Ponadto postanowiono zsyntezować szereg związków azowych o budowie podobnej do otrzymywanych wcześniej hydrazonów (II). Proces syntezy przedstawiono na schemacie 2



schemat 2

Wybór odpowiednich sulfonów fenylo-phenacylowych wynikał z wcześniejszych badań aktywności biologicznej substratów [3]. Większość otrzymywanych związków nie została dotychczas opisana w literaturze chemicznej.

2. METODYKA BADAŃ

Do badań stosowano sulfony fenylo-phenacylowe (I) zsyntezowane wg metody opisanej w pracy [1].

Temperatury topnienia związków oznaczano przy pomocy aparatu Boethiusa HMD-Dresden i nie korygowano.

Wiadna IR wykonano przy pomocy spektrofotometru Specord IR-71 w KBr, zaś wiadna ¹H-NMR rejestrowano przy użyciu spektrofotometru Tesla BS 467 B w DMSO-d₆ przy częstotliwości pracy 60 MHz.

2.1. Otrzymywanie hidrazonów (II)

Do roztworu 0,01 mola sulfonu fenylowo-fenacylowego w 100 cm³ etanolu dodano 15 cm³ nasyconego wodnego roztworu octanu sodowego, a otrzymany roztwór ochłodzono do temperatury 0°C (273 K). Następnie dodawano roztwór odpowiedniego chlorku diazoniowego i mieszaninę reakcyjną pozostawiano na 2 h w temperaturze pokojowej. Wydzielony osad odsączano na lejku Buchnera, przemywano kilkakrotnie wodą i suszono na powietrzu. Po krystalizacji z lodowatego kwasu octowego otrzymano hidrazony z wydajnościami 62 - 78 %. Dane fizykochemiczne związków (II) przedstawiono w tabeli 1.

2.2. Metylowanie sulfonów fenylowo-fenacylowych (III)

Do roztworu 0,012 mola NaOH w 20 cm³ DMF dodano 0,01 mola odpowiedniego sulfonu fenylowo-fenacylowego. Mieszaninę reakcyjną ogrzano do temperatury 30°C (303 K), a następnie dodawano intensywnie mieszając 0,012 mola jodku metylu. Masę reakcyjną ogrzano do temperatury 40°C (313 K) i mieszaninę w tej temperaturze przez 2 h. Po wylaniu mieszaniny reakcyjnej do zimnej wody wytrącony osad odsączano na lejku Buchnera i krystalizowano dwukrotnie z etanolu; wydajność reakcji 62 - 76 %. Dane fizykochemiczne związków (III) przedstawiono w tabeli 2.

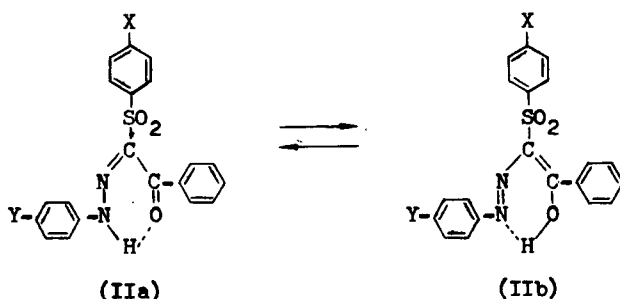
2.3. Otrzymywanie barwników azowych (IV)

Pochodne azowe metylowanych sulfonów fenylowo-fenacylowych (III) otrzymywano sposobem opisanym w p. 2.1. Uzyskano wydajności reakcji 50 - 78 %. Dane fizykochemiczne związków (IV) przedstawiono w tabeli 3.

3. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

W wyniku reakcji sprzęgania sulfonów fenylowo-fenacylowych z chlorkami benzenodiazoniowymi otrzymano z dobrymi wydajnościami (62 - 78 %) hidrazony o wzorze II. Przeprowadzone metodą chromatografii cienkowsarstwowej badania potwierdziły czystość otrzymanych związków. Właściwości fizykochemiczne zsyntezowanych hidrazonów przedstawiono w tabeli 1.

W widmach IR omawianych związków zaobserwowano, oprócz pasm charakterystycznych dla grupy sulfonylowej, pasmo przy $\nu = 3250 \text{ cm}^{-1}$ świadczące o obecności grupy aminowej i hydroksylowej. Szczególnie interesujące są zmiany intensywności i położenia pasma drgań walencyjnych grupy karbonylowej. Zaobserwowano zmniejszenie intensywności, poszerzenie oraz wyraźne przesunięcie pasma w stronę niższych częstotliwości w porównaniu z pasmem ν_{CO} odpowiedniego sulfonu fenylowo-fenacylowego. Dla związku (I) $\nu_{\text{CO}} = 1680 - 1675 \text{ cm}^{-1}$, dla związku (II) $\nu_{\text{CO}} = 1655 - 1635 \text{ cm}^{-1}$. Wydaje się wysoce prawdopodobne, że powyższe zjawiska są spowodowane możliwością występowania dwóch form tautomerycznych hidrazonów (II), tj. formy hidrazonowo-karbonylowej (IIa) i enolowo-azowej (IIb) - schemat 3:



schemat 3

Występowanie tautomerii potwierdzają również widma w zakresie UV-Vis. Oprócz typowych dla układów aromatycznych pasm benzenowych przy $\lambda_{\max} = 210 - 220$ nm i $230 - 270$ nm pojawia się dodatkowe intensywne pasmo w zakresie $\lambda_{\max} = 360 - 370$ nm. Intensywność tego pasma może być związana z dalekozasięgowym sprzężeniem elektronów π , co występuje w formie (IIa).

Tabela 1

Właściwości fizykochemiczne hydrazonów (II)

Lp.	X	Y	Temperatura topnienia [K]	Zawartość siarki [%]		Pasma absorpcji IR [cm ⁻¹]		Maksymalna absorpcja UV λ_{\max} [nm]	
				obliczona	oznaczona	ν_{CO}	$\nu_{\text{SO}_2 \text{ s.}}$	pasmo	
								I	II
1	H	H	422,0 - 423,0 (423,0)	8,80	8,54	1664	1152	259	370
2	H	Cl	498,0 - 498,5 (497,0)	8,04	8,25	1648	1136	252	371
3	H	Br	507,5 - 508,0 (507,0)	7,23	7,01	1648	1136	253	368
4	H	NO ₂	475,0 - 475,5 (475,0)	7,83	7,62	1656	1136	232	362
5	H	CH ₃	487,0 - 488,0 (488,0)	8,47	8,66	1656	1136	256	365
6	H	OCH ₃	458,0 - 459,0	8,13	8,35	1632	1136	261	312
7	Cl	H	389,0 - 390,0	8,04	8,31	1680	1136	233	367
8	Cl	Cl	394,0 - 394,5	7,40	7,59	1636	1168	232	358
9	Br	H	382,5 - 383,0	7,23	7,06	1648	1148	242	363
10	Br	Cl	424,0 - 425,0	6,71	6,74	1680	1152	270	365
11	CH ₃ CONH	H	465,0 - 466,0	7,60	7,80	1698	1131	246	365
12	CH ₃ CONH	Cl	472,0 - 473,5	7,04	7,00	1690	1134	248	362
13	CH ₃ CONH	Br	483,0 - 484,0	6,40	6,65	1688	1132	252	364
14	CH ₃ CONH	NO ₂	499,0 - 500,0	6,83	6,74	1682	1136	255	357
15	CH ₃ CONH	CH ₃	477,5 - 478,0	7,38	7,11	1708	1128	247	365
16	CH ₃ CONH	OCH ₃	459,0 - 460,0	7,10	7,01	1704	1126	252	367

Liczby w nawiasach są wartościami literaturowych temperatur topnienia.

Synteza pochodnych azowych wymagała wstępnego metylowania sulfonów (I). Reakcję tę można przeprowadzić kilkoma metodami, różniącymi się techniką prowadzenia eksperymentu. W omawianych badaniach proces ten przeprowadzono przy pomocy jodku metylowego w roztworze DMF. Otrzymano produkty z wydajnością 70-75%. Właściwości fizykochemiczne tych produktów przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2

Właściwości fizykochemiczne monometylowanych β -ketosulfonów (III)

Lp.	X	Temperatura topnienia [K]	Zawartość siarki [%]		Pasma absorpcji IR [cm ⁻¹]		Maksymalna absorpcja UV λ_{max} [nm]		Przesunięcie chemiczne protonów metinowych r-r DMSO [ppm]
			obliczona	oznaczona	ν_{CO}	ν_{SO_2s}	pasmo		
							I	II	
17	H	337,0 - 337,5	11,68	11,47	1680	1152	256	236	5,50
18	Cl	373,0 - 373,5	10,38	10,66	1680	1152	253	234	5,58
19	Br	376,5 - 377,0	9,07	9,28	1680	1152	245	231	5,55
20	CH ₃ CONH	459,5 - 460,5	9,66	9,65	1690	1120	250	230	5,88

Widma w zakresie UV-Vis i IR związków (III) są bardzo zbliżone do widm wyjściowych sulfonów fenylowo-fenacylowych. W widmach ¹H-NMR pojawia się kwartet przy $\delta = 5,7 - 6,5$ ppm, a dublet przy $\delta = 1,5 - 1,7$ ppm. Brak singletów charakterystycznych dla grup metylowych lub metylenowych świadczy o nieobecności w produktach reakcji zanieczyszczeń substratem lub produktem dimetylowania.

Syntezę związków azowych (IV) przeprowadzono w sposób analogiczny jak związków (II). Przebiega ona z dobrymi wydajnościami (55-75%) dając w wyniku reakcji krystaliczne produkty o zabarwieniu żółtym lub żółto-zielonym. Właściwości fizykochemiczne związków (IV) zestawiono w tabeli 3.

W zakresie UV-Vis widma pochodnych azowych są bardzo zbliżone do widm pochodnych hydrazonowych (II). W widmach w zakresie IR nie występują pasma przy $\nu = 3250$ cm⁻¹, zaś położenie i intensywność sygnału grupy karbonylowej zbliżone są do obserwowanej w sulfonach (I) (1685-1675 cm⁻¹). Dla związków (IV) z uwagi na brak ruchliwego protonu niemożliwe jest występowanie tautomerii, co dodatkowo potwierdza słuszność schematu 3.

Tabela 3

Właściwości fizykochemiczne związków azowych (IV)

Lp.	X	Y	Temperatura topnienia [K]	Zawartość siarki [%]		Pasma absorpcji IR [cm ⁻¹]		Maksymalna absorpcja UV λ _{max} [nm]		Przesunięcie chemiczne protonów metinowych r-r DMSO [ppm]
				obliczona	oznaczona	ν _{CO}	ν _{SO₂s.}	pasmo		
								I	II	
21	H	H	407,0 - 407,5	8,47	8,11	1632	1136	248	365	2,07
22	H	Cl	371,0 - 372,0	7,76	7,51	1680	1152	237	370	2,11
23	H	Br	511,0 - 511,5	7,01	7,22	1648	1156	252	368	2,05
24	H	NO ₂	470,0 - 471,0	7,57	7,32	1664	1136	270	374	2,06
25	H	CH ₃	477,0 - 478,0	8,17	8,01	1632	1136	253	382	1,99
26	H	OCH ₃	461,0 - 462,0	7,85	7,99	1632	1160	258	388	2,00
27	Cl	H	426,0 - 426,5	7,76	7,90	1648	1136	251	368	2,04
28	Cl	Cl	464,0 - 464,5	6,70	6,73	1680	1152	242	370	2,06
29	Br	H	384,0 - 385,0	7,01	7,23	1632	1152	242	363	2,10
30	Br	Cl	368,0 - 369,0	6,52	6,31	1685	1160	233	362	2,04

4. WNIOSKI

W wyniku przeprowadzonych syntez otrzymano 30 związków, z których 24 nie zostały dotychczas opisane w literaturze. Analiza elementarna oraz spektroskopowa w zakresie UV-Vis, IR i ¹H-NMR potwierdzają budowę otrzymanych związków. Dokładna analiza widm IR i UV-Vis sugeruje możliwość występowania związków (II) w dwóch formach tautomerycznych (hydrazonowo-karboonylowej oraz azowo-enolowej). Należy przypuszczać, że niektóre z otrzymanych związków mogą wykazywać działanie fizjologiczne.

LITERATURA

- [1] Borchardt A., Kopkowski A., Wasilewski W., Zakrzewski A.: *BTN*, **18**, 35 (1990)
- [2] Borchardt A., Kopkowski A., Kornacki Z., Zakrzewski A.: *J. Chem. Soc. Perkin II*, **2**, 845 (1990)
- [3] Drabik J., Piotrowski W., Zakrzewski A.: *BTN*, **18**, 15 (1990)
- [4] Nieplujew W.M., Sinienko T.A., Usienko J.N., Dubienko R.G., Pellkis P.S.: *Ž. Org. Chim.*, **8**, 332 (1972)

A STUDY OF SYNTHESIS AND PROPERTIES
OF DERIVATIVES OF PHENYL PHENACYL SULPHONES

Summary

The paper describes a synthesis and structures of a a p-substituted phenyl hydrazones and azo dyes derivatives of phenyl phenacyl sulphones. The products have been identified using the classical elementary analysis, UV-Vis, IR and $^1\text{H-NMR}$ spectroscopy.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНИЛ-ФЕНАЦИЛ СУЛЬФОНОВ

Резюме

Получили и определили структуру 30 производных фенил-фенацил сульфонов. Структуру синтезированных соединений определили при помощи классического элементарного анализа, а также спектрального анализа в области ИК и ЯМР.



Andrzej Gorączko
Dorota Janota

KOMPENSACJA ZMIAN PRZEPIŁYU
W STAŁOCIŚNIENIOWEJ CHROMATOGRAFII CIECZOWEJ

Sumaryczne natężenie przepływu eluenta jest wyznaczane za pomocą przepływomierza. Wartości te po zamianie na sygnał analogowy mierzy się w kanale X rejestratora XY - jako wprost proporcjonalne do objętości wycieku. W ten sposób uzyskuje się chromatogramy takie, jak w przypadku chromatografii przy stałym przepływie, pomimo, że proces chromatograficzny odbywa się przy stałym ciśnieniu (a więc zmiennym przepływie). Położenie pików na chromatogramie jest charakteryzowane przez objętość retencji. Fakt ten umożliwia zarówno identyfikację składników mieszaniny, jak też wykonywanie oznaczeń ilościowych.

1. WSTĘP

Jedynym produkowanym obecnie w kraju aparatem do wysokosprawnej chromatografii cieczowej jest chromatograf stałociśnieniowy z pompą produkcji KABID-u.

Chromatografy stałociśnieniowe z pompą gazową charakteryzują się brakiem pulsacji ciśnienia, dużą prostotą i niską ceną. Oprócz tych zalet cechują je istotne wady, które znacznie ograniczają możliwości eksploatacyjne, są przyczyną dużej zawodności i utrudniają powtarzalność wyników. Istotnym mankamentem jest zagazowanie układu hydraulicznego związane z rozpuszczalnością gazu w eluencie [4]. Zastosowanie spiralnego zasobnika eluenta [3], a także antygravitacyjnego kierunku przepływu przez kolumnę i detektor [1] pozwala na ograniczenie zagazowania, a także na likwidację gazowego zniekształcenia chromatogramu. Wprowadzone zmiany nie eliminują bezwładności działania układu pneumatycznego. Konieczność zmiany natężenia przepływu wymaga zbyt długiego czasu na stabilizację ciśnienia w pompie. Prowadzi to do zwiększonego zużycia rozpuszczalników o dużym stopniu czystości, powodując długie czasy nieużyteczne chromatografu. Bezwładność układu pneumatycznego utrudnia także identyfikację składników mieszaniny metodą wzorców.

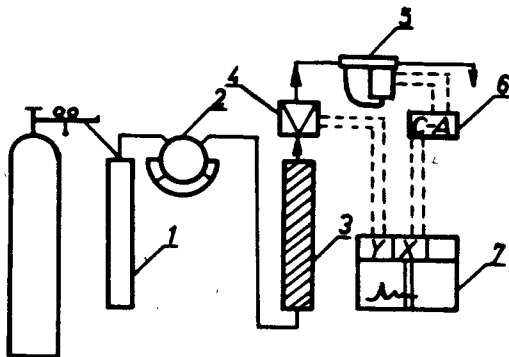
W przedstawionej pracy opisano sposób zmian przepływu poprzez skorelowanie sygnału detektora z objętością wycieku za pomocą rejestratora XY.

2. APARATURA

Do badań użyto zestawu, w skład którego wchodziły następujące elementy:

- 1) stałociśnieniowy chromatograf cieczerw (produkcji ZNSM w Bydgoszczy - seria prototypowa) z pompami gazowymi,
- 2) przepływomierz rtęciowy produkcji ZNSM w Bydgoszczy, seria prototypowa,
- 3) obrotowy zawór dozujący [2],
- 4) kolumna chromatograficzna Si 60 100 x 4 mm, produkcji POCh Lublin,
- 5) monitor UV typ UA-5 ISCO,
- 6) rejestrator XY-ENDIM.

Elementy zestawu połączone zgodnie z rysunkiem 1.



Rys.1. Schemat chromatografu cieczerowego z kompensacją zmian natężenia przepływu eluenta:
 1 - pompa gazowa, 5 - przepływomierz,
 2 - zawór dozujący, 6 - przetwornik cyfrowo-analogowy,
 3 - kolumna, 7 - rejestrator XY
 4 - detektor UV,

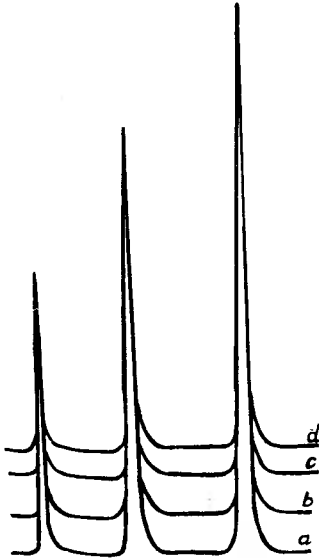
3. WYNIKI

Do pomiaru objętościowego natężenia przepływu eluenta zastosowano prototypowy przepływomierz rtęciowy. Przepływomierz pozwala na wyznaczenie chwilowej wartości przepływu, a także na pomiar całkowitej objętości eluenta, który przepłynął przez komórkę pomiarową detektora.

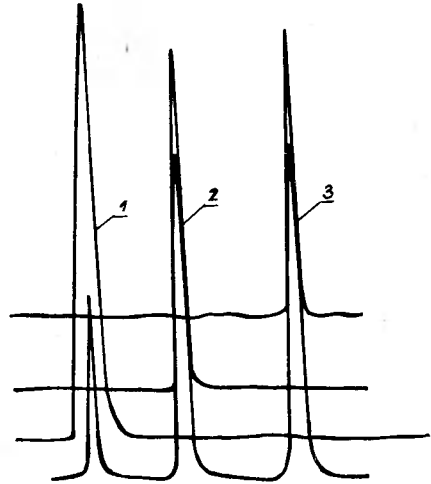
Sygnal elektryczny odpowiadający sumarycznej objętości przepływającego eluenta mierzono w gałęzi X rejestratora XY, a sygnal odpowiadający absorpcji wycieku w gałęzi Y.

Ponieważ w układzie hydraulicznym natężenie przepływu nie zależy od położenia punktu pomiarowego, objętość cieczy przepływającej przez przepływomierz odpowiada objętości wypływającego z detektora wycieku. Dzięki temu położenie pików na tak uzyskanym chromatogramie nie jest uzależnione od czasu (jak przy klasycznej rejestracji), lecz określone jest przez ob-

jętość retencji, podobnie jak w chromatografach stałego przepływu. Zmiany natężenia przepływu nie dają typowego efektu zwężenia lub rozszerzenia pików (rys.2). Można porównywać chromatogramy wykreślone na tej samej karcie papieru rejestracyjnego, co pozwala na dokładne określenie składu jakościowego analizowanej próbki (rys.3). Warunkiem koniecznym jest tylko by zmiany objętościowego natężenia przepływu nie zaburzyły procesu rozdzielania składników mieszaniny na kolumnie.



Rys.2. Efekty kompensacji zmian natężenia przepływu; mieszanina - benzen, naftalen, antracen; eluent - n-pentan; przepływ: a - 0,8 cm³/min., b - 0,9 cm³/min., c - 1,8 cm³/min., d - przepływ zmienny od 0,95 do 0,77 cm³/min.



Rys.3. Identyfikacja składników mieszaniny (eluent: n-pentan): 1 - benzen, 2 - naftalen, 3 - antracen

4. WNIOSKI

Zastosowanie przepływomierza do sterowania rejestratorem XY pozwala na tworzenie wykresów zależności ekstynkcji wycieku od objętości przepływającego eluenta $E = f(v)$. Dzięki temu położenie pików na chromatogramie jest określone przez objętość retencji, podobnie jak w chromatografach stałego przepływu.

LITERATURA

- [1] Gorączko A., Janota D., Bieszk M., Cimachowski C.: Pat. PRL 131 773, 1985

- [2] Gorączko A., Janota D., Bieszk M., Cimachowski C.: Pat. PRL 130 596, 1985
- [3] Kamiński M., Kowalczyk J., Klawiter J., Płażewicz A., Sokołowska W.: Pat. PRL 93 837, 1977
- [4] Kowalczyk J., Kamiński M., Klawiter J., Płażewicz A.: Chem. Anal. 25, 945 (1985)

THE COMPENSATION OF FLOW-RATE VARIABILITY
IN CONSTANT-PRESSURE LIQUID CHROMATOGRAPHY

Summary

Summary flow-rate determined by flowmeter has been measured after digital-analog conversion, as effluent volume in X-channel of XY-recorder. In this way recorded chromatograms, are the same as normal, constant flow chromatograms, though the chromatographic process is of constant-pressure mode, i.e., it runs with variable flow. Chromatographic peaks recorded by this method are characterized by retention volumes. This fact also makes possible an identification of sample components, as well as their quantitative investigations.

КОМПЕНСАЦИЯ ИЗМЕНЕНИЙ ПОТОКА В ЖИДКОСТНОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ ПОСТОЯННОГО ДАВЛЕНИЯ

Резюме

Суммированная интенсивность потока элюента определяется реометром. Сигналы после трансформации на аналоговые определяются в канале X регистратора XY - как прямо пропорциональные к объему элюата. Этим методом получаются хроматограммы такие же, как в случае постоянного потока, хотя хроматографический процесс идет с постоянным давлением /значит, с неустойчивым потоком/. Место пиков на хроматограмме определяет объем ретенции, что дает возможность идентификации компонентов пробы, а также количественного анализа.

Andrzej Gorączko
Dorota Janota

MINIMALIZACJA NEGATYWNYCH NASTĘPSTW ZAGAZOWANIA W STAŁOCIŚNIENIOWYCH CHROMATOGRAFACH CIECZOWYCH

Opisano efekty wywołane przez zagazowanie eluenta. Proponuje się prowadzenie procesu chromatograficznego z antygravitacyjnym przepływem eluenta. Sposób ten pozwala na łatwe i jednoznaczne rozróżnienie sygnałów pochodzących od rozpuszczonego gazu od pików chromatograficznych składników rozdzielonej próbki.

1. WSTĘP

Jedynym chromatografem cieczowym produkowanym aktualnie w kraju jest chromatograf stałociśnieniowy produkcji KABID-ZOPAN. Jest to chromatograf izokratyczny z pompą gazową. Spiralny zasobnik eluenta [3] pozwala na całkowite niemal wykorzystanie jego pojemności.

Zakłady Naprawcze Sprzętu Medycznego (ZNSM) w Bydgoszczy wyprodukowały serię prototypową gradientowego chromatografu cieczowego [4]. Aparat ten również posiada pompę gazową.

Podstawową wadą stałociśnieniowych chromatografów cieczowych z pompami gazowymi jest możliwość zagazowania układu cieczowego aparatu. W przypadku chromatografów izokratycznych istnieją możliwości ograniczenia zagazowania [2, 4], a nawet praktycznej likwidacji [3, 5]. Sposoby te są jednak nieefektywne w przypadku stałociśnieniowych chromatografów gradientowych. Na skutek różnej rozpuszczalności gazu w rozpuszczalnikach podczas ich mieszania wydzielają się pęcherzyki gazu. Gromadzą się one w przestrzeniach martwych układu cieczowego. Pęcherzyki gazu powodują szereg niekorzystnych efektów utrudniających, a często uniemożliwiających prawidłowy rozdział składników mieszaniny:

- a) są źródłem powstania fałszywych sygnałów w detektorze, uniemożliwiających często interpretację wyników rozdziału,
- b) powodują znaczne wydłużenie czasu stabilizacji kolumny, co prowadzi do zwiększenia zużycia rozpuszczalników,
- c) zwiększają znacznie opór przepływu przez kolumnę powodując wahania natężenia przepływu eluenta.

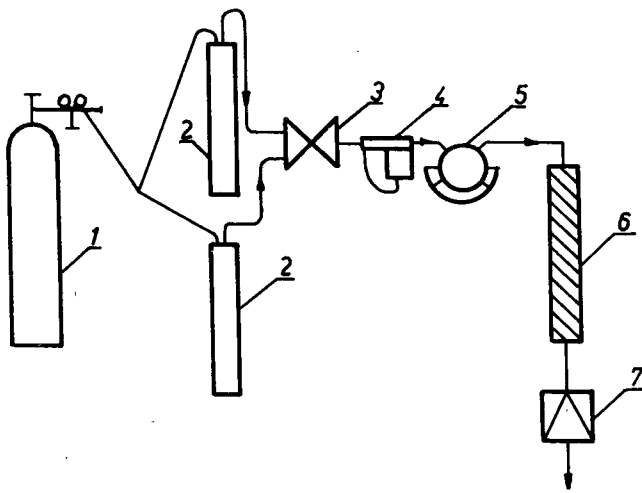
W niniejszej pracy opisano sposób minimalizacji następstw zagazowania, polegający na wykorzystaniu siły wyporu pęcherzyków gazu.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

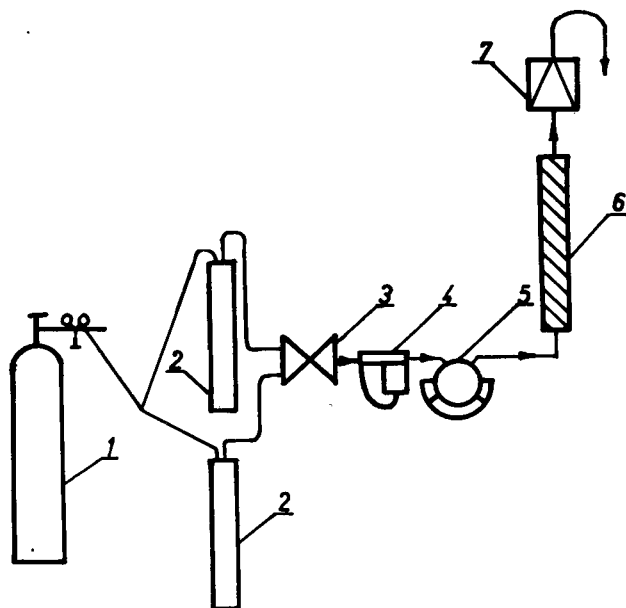
Do badań użyto zestawu do wysokosprawnej chromatografii cieczowej złożonego z następujących elementów:

- 1) butli z azotem zaopatrzonej w reduktor o maksymalnym ciśnieniu wyjściowym 10 MPa,
- 2) dwóch pomp gazowych cylindrycznych z przekładkami prostymi [4],
- 3) przepływomierza rtęciowego z wydrukiem wartości przepływu - prototyp wykonany w ZNSM w Bydgoszczy,
- 4) elektronicznie sterowanego zaworu programującego [6] wykonanego w ZNSM w Bydgoszczy,
- 5) sześcioprogowego obrotowego zaworu dozującego [7] - prototyp wykonany w ZNSM w Bydgoszczy,
- 6) kolumny Si 60 100 x 4 mm - produkcji POCh Lublin, zmodyfikowanej przez zastąpienie komory nasyty kółcem wlotowym,
- 7) monitora UV typ UA5 produkcji USA z wbudowanym rejestratorem $\lambda = 254 \text{ nm}$.

Zestaw połączono zgodnie z budową klasycznego chromatografu cieczowego, przy czym zastosowano najpierw grawitacyjny przepływ eluenta przez kolumnę chromatograficzną i detektor (rys.1), a następnie zastosowano przepływ antygravitacyjny przez kolumnę i detektor (rys.2). Stosowanych rozpuszczalników nie odgazowywano wstępnie.



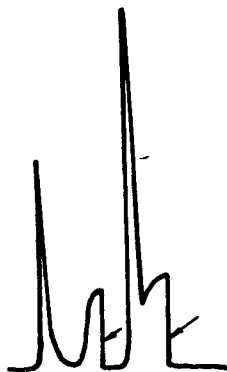
Rys.1. Schemat chromatografu cieczowego z kaskadowym przepływem eluenta: 1 - butla z reduktorem wysokociśnieniowym, 2 - pompy gazowe, 3 - zawór programujący, 4 - przepływomierz, 5 - zawór dozujący, 6 - kolumna, 7 - detektor UV



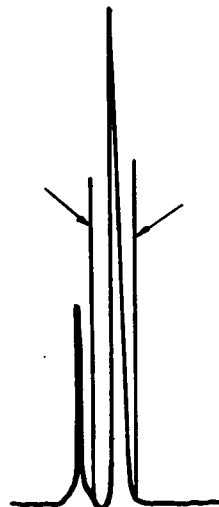
Rys.2. Schemat chromatografu z antygrawitacyjnym przepływem eluenta:
 1 - butla z reduktorem wysokociśnieniowym, 2 - pompy gazowe,
 3 - zawór programujący, 4 - przepływomierz, 5 - zawór dozujący,
 6 - kolumna, 7 - detektor UV

3. WYNIKI I WNIOSKI

Przykładowe chromatogramy z efektami zagazowania układu przedstawiono na rysunkach 3 i 4.



Rys.3. Efekty zagazowania eluenta obserwowane w chromatografii z kaskadowym przepływem eluenta



Rys.4. Efekty zagazowania eluenta obserwowane w chromatografii z przepływem antygrawitacyjnym

Przeprowadzone badania pozwoliły stwierdzić, że zastosowanie antygravitacyjnego przepływu eluenta przez kolumnę i detektor powoduje:

- 1) dokładne rozróżnienie sygnałów odpowiadających składnikom rozdzielonej mieszaniny od sygnałów pochodzących od pęcherzyków gazu;
- 2) dwu- do trzykrotne skrócenie czasu stabilizacji kolumny;
- 3) brak skokowych zmian natężenia przepływu.

Oprócz wymienionych efektów stwierdzono, że stosowanie układu antygravitacyjnego skraca w istotnym stopniu czas zatapiania układu cieczowego chromatografu. W antygravitacyjnym systemie przepływu siły działające na pęcherzyki gazu - siła wyporu i siła unoszenia przez płynącą ciecz są zgodne co do kierunku. Skutkiem tego jest znaczne skrócenie czasu przepływania pęcherzyka gazu w układzie. Proces transportu pęcherzyka gazu odbywa się w układzie antygravitacyjnym w sposób dynamiczny, a w układzie kaskadowym jest zbliżony do równowagowego.

Każdy chromatograf cieczowy można w prosty sposób przystosować do pracy w antygravitacyjnym układzie przepływu. Zastosowanie pomp mechanicznych w chromatografach cieczowych usunie całkowicie możliwość zagazowania układu przepływowego, lecz dopóki pompa membranowa [1] lub inne tego typu urządzenia nie zostaną wyprodukowane w kraju, stosowanie układu antygravitacyjnego pozwoli na poprawę zakresu stosowalności polskich chromatografów cieczowych.

LITERATURA

- [1] Gorączko A., Janota D., Bieszk M., Cimachowski C.: Pat. PRL 130 596, 1985
- [2] Kamiński M., Kowalczyk J., Klawiter J., Płażewicz A., Sokołowska W.: Pat. PRL 93 837, 1977
- [3] Kowalczyk J., Płażewicz A., Klawiter J., Kamiński M.: Pat. PRL 91 005, 1977
- [4] Kowalczyk J., Potoczna W., Śledzińska B.: Pat. PRL 94 917, 1977
- [5] Kowalczyk J., Kamiński M., Klawiter J., Płażewicz A.: Chem. Anal. 25, 945 (1980)
- [6] Stołyhwo A.: Pat. PRL 128 841, 1986
- [7] Stołyhwo A., Wysokiński K., Ogonowski A.: Pat. PRL 128 865, 1985

THE MINIMALIZATION OF GASSING
IN CONSTANT-PRESSURE LIQUID CHROMATOGRAPHY

Summary

The effects of eluent gassing have been described. We are proposing to perform chromatographic process with anti-gravitical flow of eluent. In this way gas peaks obtained will be essentially different from normal chromatographic peaks, and they will not practically efface the chromatograms.

МИНИМАЛИЗАЦИЯ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ЭФФЕКТОВ ВЫДЕЛЕНИЯ ГАЗА
В ЖИДКОСТНЫХ ХРОМАТОГРАФАХ ПОСТОЯННОГО ДАВЛЕНИЯ

Резюме

Было описано влияние выделения газа в подвижной фазе на вид хроматограмм. Предлагается проводить хроматографический процесс с антигравитационным перепльвом элюента. Газовые пики в этих условиях точно отличаются от нормальных пиков и практически не мешают правильной интерпретации хроматограмм.



Kazimierz Piszczek
Renata Gruszka
Jolanta Tomaszewska

BADANIA ŻELOWANIA MIESZANIN PLASTYFIKOWANEGO
POLI/CHLORKU WINYLU/ Z KAUCZUKIEM NIPOL N-41

Przeprowadzono badania plastograficzne mieszanek plastyfikowanego poli/chlorku winylu/ (PCW) modyfikowanych dodatkiem kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego Nipol N-41 ze środkiem sieciującym Tetrone A. Stwierdzono, że na proces sieciowania kauczuku w żelującym plastyfikacie PCW wpływa sposób przygotowania mieszaniny. Zastosowany układ umożliwia rozdzielenie w czasie procesu żelowania PCW i sieciowania kauczuku. Analiza plastogramów umożliwia ocenę skuteczności stosowanych wulkanizatorów.

1. WSTĘP

Powszechnie obecnie stosowanie poli/chlorku winylu/ (PCW) w różnorodnych dziedzinach współczesnej techniki związane jest z możliwością modyfikacji jego właściwości w bardzo szerokim zakresie. Jedną z wielu metod modyfikacji jest otrzymywanie mieszanin PCW z różnymi typami kauczuków [2, 8]. Dominującym kierunkiem badań takich mieszanin jest przede wszystkim poprawa udurowienia wyrobów nieplastyfikowanych. W badaniach tych zwracano uwagę na istotny wpływ struktury morfologicznej i stopnia homogenizacji na właściwości otrzymywanych modyfikatorów. W przypadku wyrobów plastyfikowanych poważny problem stanowi nadal otrzymywanie elastycznych wyrobów o dużej odporności na nacisk w podwyższonej temperaturze oraz dużej odporności na działanie czynników spęczniających. Plastyfikaty takie są poszukiwanym materiałem do wytwarzania mas kablowych [6, 9]. Jedną z możliwości modyfikacji PCW jest otrzymanie układu o strukturze semi-IPN [3, 4]. Struktura semi-IPN może powstać jako efekt sieciowania wprowadzonych do mieszaniki modyfikatorów wielofunkcyjnych lub częściowego, kontrolowanego usieciowania łańcuchów PCW [1]. Względy praktyczne wskazują, że zastosowany modyfikator powinien tworzyć strukturę usieciowaną dopiero po zakończeniu procesu żelowania ziaren PCW. W przypadku modyfikatorów monomerycznych (diwinylobenzen inicjowany nadtlaniem kumylu) zachowanie powyższego warunku okazało się niemożliwe [5]. Jednocześnie spełniony musi być drugi warunek:

tworzeniu się struktury przestrzennej nie może towarzyszyć powstawanie ubocznych produktów małowcząsteczkowych, gdyż mogłoby to powodować niekontrolowane spienianie plastyfikatu. Warunki takie może spełnić układ złożony z kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego z wulkanizatorami wielosiarczowymi. Należało przypuszczać, że efektywność takiej modyfikacji uzależniona będzie od warunków przygotowania układu plastyfikat - kauczuk i jego jednorodności.

Celem niniejszej pracy było przebadanie procesu żelowania plastyfikowanych mieszanek PCW modyfikowanych kauczukiem butadienowo-akrylonitrylowym Nipol N-41 oraz określenie wpływu sposobu wprowadzania modyfikatora na przebieg żelowania.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Do badań stosowano suspensyjny poli/chlorek winylu/ Tarwinył S-68 (ZA Tarnów), ftalan dwuoktylu FDO (ZTS Sochaczew), kopolimer butadienowo-akrylonitrylowy zawierający 29 % akrylonitrylu Nipol N-41 (Japonia), sześciosiarczek dwupięciometylenotiuamu Tetrone A (Du Pont Szwajcaria), trójzasadowy siarczan ołowiu BS-53 (NRD), dwuzasadowy stearynian ołowiu Ergoterm DSO (ZTS Sochaczew), stearynę techniczną (ZChG Strzemieszyce) i tlenek cynku Biel cynkowa (ZCh Trzebinia).

Modyfikacji poddano mieszanekę podstawową (M1) o składzie: PCW S-68 - 70 cz.wag., FDO - 30 cz.wag., BS-53 - 3 cz.wag., DSO - 1 cz.wag.

Do mieszanki tej wprowadzano 10 % układu modyfikującego o składzie: 100 cz.wag. kauczuku Nipol N-41, 5 cz.wag. ZnO i 1 cz.wag. stearyny (mieszanki M2 - M6). Do mieszanek M3 - M6 wprowadzono ponadto czynnik sieciujący (Tetrone A) odpowiednio 0,1; 0,2; 0,25 i 0,5 % w stosunku do ilości kauczuku Nipol N-41. Badano także mieszanki zawierające 20 % (M7) i 30 % (M8) układu modyfikującego oraz 0,25 % Tetrone A.

Modyfikowane plastyfikaty przygotowano dwiema metodami. W pierwszym przypadku (metoda I) wszystkie składniki układu modyfikującego wymieszano na walcach (walce chłodzone, czas 20 minut, frykcja 1 : 1,25, szczelina 1,5 mm). Następnie na walce wprowadzono uprzednio przygotowaną w mieszalniku wolnobrotowym ML 200 (temperatura 343 ± 2 K, czas 25 minut) mieszanekę „dry blend” o składzie M1 i walcowano przez 20 minut.

W drugim przypadku (metoda II) otrzymany na walcach układ modyfikujący poddano pęcznieniu w FDO w czasie 48 h i zhomogenizowano. Ilość stosowanego FDO odpowiadała jego udziałowi w mieszance M1. Do tej mieszaniny dodano pozostałe składniki mieszanki M1 (PCW + stabilizatory) i zwalcowano, jak w metodzie I.

Badania plastograficzne prowadzono w komorze plastografu Brabendera o pojemności 50 cm³ stosując masę wsadu 50 g. Ugniatanie prowadzono w temperaturze 413, 433 i 453 K, przy szybkości obrotów mieszadeł 28 obr/min., w czasie 30 minut. Plastogramy mieszanek przedstawiono na rysunkach 1 - 3.

Niesproszkowane próby otrzymane w plastografii Brabendera bez dodatkowej obróbki, poddano pęcznieniu w acetonie. Oznaczenie przeprowadzono metodą wagową w temperaturze 291 ± 1 K.

3. ZESTAWIENIE I OMÓWIENIE WYNIKÓW

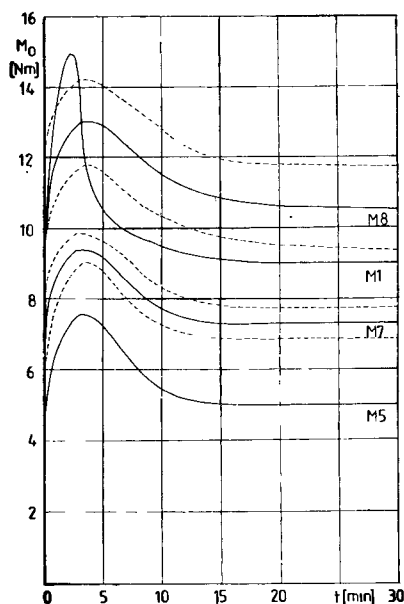
Na rysunku 1 przedstawiono plastogramy otrzymane w temperaturze 453 K dla mieszanki niemodyfikowanej (M 1) i mieszanek zawierających 10, 20 i 30% modyfikatora (M 5, M 7 i M 8) przygotowanych metodą I.

Przebieg krzywych jest charakterystyczny dla mieszanek plastyfikowanego PCW [7].

W mieszanekach modyfikowanych obserwuje się spadek maksymalnego momentu obrotowego M_0 . Największe obniżenie maksymalnego M_0 występuje dla mieszanki M 5 zawierającej 10% modyfikatora. Wprowadzony kauczuk działa w tym przypadku jak środek smarujący, utrudniający pełne żelowanie ziaren PCW. Obraz krzywej dla mieszanki zawierającej 30% kauczuku Nipol N-41 (M 8) przyjmuje postać szerokiego pasma, powstałego w wyniku szybkich, okresowych zmian oporów występujących w komorze plastografu. Poszerzenie plastogramu pojawia się dla mieszanek zawierających powyżej 20% układu modyfikującego i powiększa się wraz ze wzrostem jego udziału w mieszance. Dodatek kauczuku powyżej 40% powoduje tak duże drgania układu rejestrującego stosowanego plastografu Brabendera, że uniemożliwia to dokładną ocenę prowadzonego procesu żelowania.

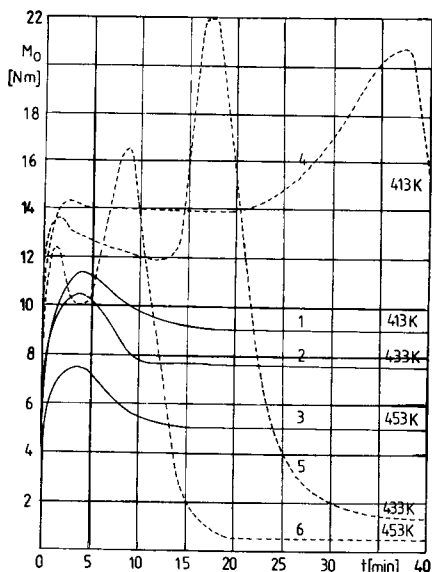
Poszerzenie plastogramów jest prawdopodobnie efektem jednocześnie przebiegających procesów żelowania PCW, homogenizacji układu oraz tworzenia i rozpadu struktur usieciowanych kauczuku. Powyższe zjawiska nie prowadzą jednak do widocznych zmian w otrzymanych plastyfikatach mieszanek M 7 i M 8; ich postać nie różniła się od postaci plastyfikatów mieszanek M 1 i M 5.

Plastogramy mieszanki zawierającej 10% kauczuku Nipol N-41 z dodatkiem 0,25% Tetrone A (M 5), otrzymanej metodami I i II w różnych temperaturach, przedstawia rysunek 2. Krzywe żelowania mieszanek przygotowanych metodą I (krzywe 1, 2, 3) mają charakter plastogramu mieszanki niemodyfikowanej. Modyfikaty wyjęte z komory plastografu po zakończeniu żelowania mają postać normalnego plastyfikatu PCW.



Rys. 1. Zależność momentu obrotowego od czasu żelowania w temperaturze 453 K

Zupełnie inny przebieg mają krzywe dla mieszanek otrzymanych metodą II (krzywe 4, 5, 6). Pierwsze maksimum w początkowym etapie procesu jest związane z żelowaniem PCW. Żelowanie



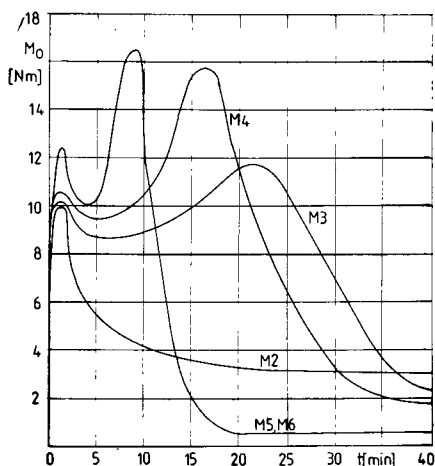
Rys.2. Zależność momentu obrotowego od czasu żelowania w różnych temperaturach

z żelowaniem PCW. Żelowanie i stopniowy rozpad ziaren PCW powoduje spadek momentu obrotowego, na krzywej pojawia się minimum. Najmniejsza jego wartość jest większa niż dla analogicznej krzywej mieszanki otrzymanej metodą I, a świadczy to o braku efektu smarującego. Następnie moment obrotowy ponownie rośnie, osiąga drugie maksimum i gwałtownie spada. Wielkość drugiego maksimum i czas jego osiągnięcia maleją ze wzrostem temperatury żelowania. Próby wyjmowane z gniotownika plastografu mają postać suchego proszku o brązowym zabarwieniu. Przyczyną tego zjawiska jest w pierwszym rzędzie przebieg wulkanizacji kauczuku. W przypadku prób przygotowanych metodą II proces sieciowania ujawnia się wyraźnie po żelowaniu PCW, zachodzi gwałtowniej i w dużym stopniu, co w końcowym etapie powoduje mechaniczne niszczenie powstałych struktur i sproszkowanie modyfikatu. Widoczne zasadnicze różnice w przebiegu procesu żelowania przy identycznym składzie jakościowym i ilościowym mieszanek mogą być spowodowane jedynie dodatkową homogenizacją modyfikatora zastosowaną w metodzie II.

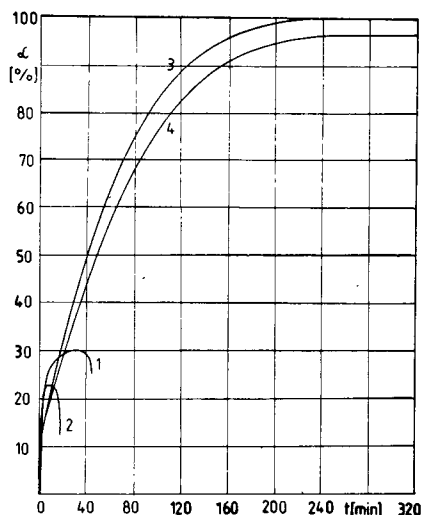
Na rysunku 3 przedstawiono krzywe żelowania otrzymane w temperaturze 453 K dla mieszanek zawierających 10 % kauczuku Nipol N-41, o wzrastającym udziale czynnika wulkanizującego (Tetrone A). Mieszanki przygotowano metodą II. W początkowym okresie ugniatania pojawia się pierwsze maksimum związane z żelowaniem PCW. Wartość momentu obrotowego w punkcie uplastycznienia wzrasta wraz ze zwiększającą się zawartością czynnika sieciującego. Wraz ze wzrostem udziału Tetrone A, początkowo łagodnie, potem wyraźnie, pojawia się charakterystyczne drugie maksimum krzywej związane z wulkanizacją kauczuku. Maksimum to nie występuje jedynie dla mieszanki zawierającej 0,1 % Tetrone A (rys.3, krzywa M2). Plastogramy mieszanek zawierających 0,25 i 0,5 % Tetrone A są prawie identyczne (krzywe M5 i M6). Metodą tą można więc wstępnie określić skuteczność zastosowanego układu wulkanizującego. W przypadku jego nieskuteczności w plastogramie nie występuje drugie maksimum. Porównanie otrzymanych plastogramów wskazuje, że kauczuk wprowadzony do mieszanek wyłącznie drogą walcowania (metoda I) nie ulega sieciowaniu. Utrudnia on także żelowanie PCW. Natomiast zastosowanie meto-

związane z żelowaniem PCW. Żelowanie i stopniowy rozpad ziaren PCW powoduje spadek momentu obrotowego, na krzywej pojawia się minimum. Najmniejsza jego wartość jest większa niż dla analogicznej krzywej mieszanki otrzymanej metodą I, a świadczy to o braku efektu smarującego. Następnie moment obrotowy ponownie rośnie, osiąga drugie maksimum i gwałtownie spada. Wielkość drugiego maksimum i czas jego osiągnięcia maleją ze wzrostem temperatury żelowania. Próby wyjmowane z gniotownika plastografu mają postać suchego proszku o brązowym zabarwieniu. Przyczyną tego zjawiska jest w pierwszym rzędzie przebieg wulkanizacji kauczuku. W przypadku prób przygotowanych metodą II proces sieciowania ujawnia się wyraźnie po żelowaniu PCW, zachodzi gwałtowniej i w du-

dy wstępnego spęcznienia kauczuku w plastyfikatorze umożliwia jego wulkanizację w procesie ugniatania i nie wpływa na zahamowanie procesu żelowania PCW.



Rys. 3. Zależność momentu obrotowego od czasu żelowania w temperaturze 453 K



Rys. 4. Przebieg krzywych pęcznienia w acetonie próbek żelowanych w temperaturze 413 K: krzywe 1 i 2 - mieszanki M2 i M6 przygotowane metodą I, krzywe 3 i 4 - mieszanki M5 i M6 przygotowane metodą II

Powyższe stwierdzenie potwierdzają obserwacje procesu pęcznienia otrzymanych plastyfikatorów. Na rysunku 4 przedstawiono przykładowo krzywe pęcznienia w acetonie mieszanek otrzymanych w temperaturze 413 K. Pod wpływem działania acetonu wszystkie próby przygotowane metodą pierwszą ulegają szybkiemu pęcznieniu i gwałtownie rozpadają się po 30-40 minutach. Próby przygotowane metodą drugą pęcznią wolniej, uzyskując maksymalny stopień spęcznienia po około 200 minutach i przechodzą w stan zbliżony do równowagi. Próby otrzymane w wyższych temperaturach, w wyniku wzrostu żelowania, wykazywały mniejsze różnice w przebiegu krzywych pęcznienia.

Przeprowadzone badania wskazują, że istnieją możliwości otrzymywania układów semi-IPN złożonych z plastyfikowanego PCW i usieciowanego kauczuku butadienowo-akrylonitrylowego. Na proces sieciowania kauczuku w żelującym plastyfikacie PCW wpływa sposób przygotowania mieszaniny i uzyskany stopień jej homogeniczności. Niedostatecznie rozproszony kauczuk nie ulega sieciowaniu i utrudnia żelowanie PCW. Zastosowane w metodzie II wstępne spęcznienie i homogenizacja układu sieciującego umożliwia rozdzielenie w czasie procesu żelowania PCW i sieciowania kauczuku. Wskazują na to dwa oddzielne maksima krzywych plastograficznych. Sieciowanie modyfikatora poprzedzone żelowaniem PCW stwarza perspektywę praktycznego wykorzystania

proponowanej metody modyfikacji w procesie wytłaczania. Stwierdzono także, że analiza plastogramów umożliwia ocenę skuteczności wulkanizatorów kauczuku w badanych mieszankach plastyfikowanego PCW.

LITERATURA

- [1] Duchacek V.: *Polimery* 32, 411 (1988)
- [2] Kozłowski M., Skowroński T., Łaskewski W., Piękowski J.: Fizyczna modyfikacja twardego PCW. *Studia i Materiały* 12, Wrocław 1974, ss.13-16
- [3] Lipatow J.S., Siergiejewa Ł.M.: *Usp. Chimii* 45, 138 (1978)
- [4] Lipatow J.S., Siergiejewa Ł.M.: Wzaimoprznicakajuszczije polimiernyje sietki. Naukowa Dumka, Kijów 1978
- [5] Piszczek K.: Wpływ dodatku diwinylobenzenu na niektóre właściwości plastyfikowanego poli/chloroku winylu/. *Zesz. Nauk. ATR, Chemia i Technologia Chemiczna* 9, Bydgoszcz 1989, ss.23-30
- [6] Skraga J., Czajkowski A., Piszczek K.: Aktualne problemy w modyfikacji fizycznej plastyfikatorów PCW przeznaczonych szczególnie do otrzymywania termoplastycznych mas kablowych - sprawdzanie z badań. *ATR, Bydgoszcz* 1980
- [7] Skraga J., Zajchowski S., Piszczek K.: *Polimery* 26, 91 (1981)
- [8] Stepek J., Vymazdrova Z., Jirkal C., Duchacek V., Chvala A.: *Plaste Kautsch.* 26, 2 (1979), ss.69-72
- [9] Wan Gaut I.H., Kott I.M., Liachow I.W., Trcicki U.D.: Poliwinylchłc-ridnyje plastiki i ich primienienije w kablencj technike. Moskwa 1978

STUDIES OF GELATION OF PLASTIFIED PVC COMPOSITIONS
WITH RUBBER NIPOL N-41

Summary

The plastographic studies for plastified PVC modified by addition butadiene-acrylonitril rubber Nipol N-41 with vulcanizing agent Tetrone A have been carried out. It was found that rubber crosslinking process during gelation of plastified PVC depends on the method of compositions prepared. Proposed mixture makes possible the separation PVC gelation and rubber crosslinking during the time of process. The efficiency of used vulcanizers can be estimated using plastographs.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЖЕЛАТИНИЗАЦИИ СМЕСИ
ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ПЭХ С КАУЧУКОМ НИПОЛ Н-4Г

Резюме

В работе представлены результаты исследований пластиграфических смесей пластифицированного ПЭХ, содержащих добавки каучука бутадиен-акрилонитрильного со сшивающим веществом Тэтроне А. Доказали, что на процесс сшивания каучука в желатинизирующем пластификате ПЭХ влияет способ изготовления смеси. На основе полученных результатов мы доказываем, что применяемая система делает возможным разделение во время процесса желатинизации ПЭХ от сшивания каучука. Анализ пластиграмм представляет возможность оценить эффективность применяемых вулканизаторов.



Leszek Skraga
Kazimierz Piszczek

BADANIA NIEKTÓRYCH WŁAŚCIWOŚCI
WTRYSKOWEGO POLITEREFTALANU ETYLENOWEGO

Do badań właściwości i morfologii użyto PET typu „błysk” produkowanego przez ZWS Elana w Toruniu. Na podstawie obserwacji mikroskopowych cienkich błonek stwierdzono, że PET krystalizuje w formie sferolitów, których wielkość zależy od warunków termicznych. Obserwowane przełomy i ścinki kształtek wtryskowych wykazały występowanie obok siebie układów fibrylnych, pasmowych, warstwowych i ziarnistych o różnym stopniu agregacji. W zależności od temperatury formy wtryskowej otrzymane kształtki wykazują odmienną udarność, twardość i gęstość. Właściwy dobór parametrów przetwórstwa jest konieczny do otrzymania kształtek o dobrych właściwościach.

1. WPROWADZENIE

Politereftalan etylenowy (PET) produkowany na skalę przemysłową od 1947 roku jest obecnie stosowany do wyrobu włókien, orientowanych folii oraz kształtek wtryskowych. PET charakteryzuje się dobrą odpornością na czynniki chemiczne, wilgotność oraz działanie promieni słonecznych. Posiadając jednocześnie dobre właściwości fizykomechaniczne zyskuje coraz szersze zastosowanie jako materiał konstrukcyjny wypierając dotychczas stosowane surowce. Od szeregu lat są prowadzone badania nad ustaleniem ścisłej zależności między jego budową morfologiczną a właściwościami fizycznymi [4, 6]. Przetwórstwo PET napotyka na wiele trudności ze względu na wąski przedział temperaturowy, w którym tworzywo charakteryzuje się odpowiednią płynnością. Politereftalan etylenowy wykazuje wyraźną tendencję do krystalizacji [2]. Zmiany parametrów przetwórstwa mogą więc prowadzić do zmian jego struktury krystalicznej, a tym samym kształtować właściwości fizykomechaniczne otrzymywanych wyrobów.

Celem niniejszej pracy było przebadanie wpływu struktury morfologicznej na niektóre właściwości próbek otrzymywanych z PET w postaci cienkich błonek i kształtek wtryskiwanych w różnych warunkach termicznych.

2. METODYKA

Do badań stosowano PET typu „błysk” przeznaczony do wtrysku (bez napełniaczy i pigmentów) produkowany przez ZWS Elana w Toruniu. Błonki PET zostały przygotowane poprzez stapianie granulek w temperaturze 543 K, które wykrylizowano w temperaturach: 353 K, 373 K, 398 K, 423 K, 448 K, 474 K, w czasie 30 i 60 minut. Przeprowadzono obserwacje mikroskopowe w świetle przechodzącym spolaryzowanym, stosując mikroskop optyczny Min 8. Charakterystyczne struktury utrwalono w postaci zdjęć fotograficznych i przedstawiono na rysunkach 1 - 4. Gęstości błonek oznaczono w kolumnie gradientowej [5].

Z wysuszonego granulatu o zawartości wilgoci poniżej 0,01 % wykonano kształtki (znormalizowane wiosełka o przekroju części pomiarowej 4×10 mm (PN-68/C-89034)). Do tego celu użyto wtryskarkę jednoślismakową typu Wh-80 Ap. Temperatury wtrysku zestawiono w tabeli 1. Czas chłodzenia kształtek w formie wynosił 20 - 30 s. Na podstawie wyglądu zewnętrznego wiosełek przeprowadzono ich podział na trzy grupy: wiosełka przezroczyste, przejściowe i matowe. Udział procentowy poszczególnych rodzajów wiosełek przedstawia tabela 1.

Tabela 1

Warunki wtrysku granulatu PET
i procentowy udział poszczególnych typów kształtek

Seria	Temperatura [K]				Typy kształtek [%]			
	strefa		dysza	forma	przezroczyste	przejściowe	matowe	odpad
	I	II						
I	453	473	488	348	10,0	20,0	70,0	-
II	453	473	488	313	13,3	16,9	33,0	36,6
III	513	513	503	288	41,1	30,5	-	28,2
IV	483	490	498	288	33,3	33,3	9,2	24,0
V	513	513	513	288	-	67,9	4,2	27,5

Dla wszystkich kształtek PET oznaczono gęstość (kolumna gradientowa [5]), twardość (metoda Rockwella [1]) i udarność (metoda Charpy [1]). Pomiar gęstości został wykonany oddzielnie dla warstwy zewnętrznej i wewnętrznej, a wyniki zestawiono w tabeli 2.

Ponadto przeprowadzono oznaczenia twardości pojedynczych wiosełek od strony stempla (B) i kanału doprowadzającego tworzywo (A) (tab.3).

Wykorzystując mikroskopię optyczną przebadano strukturę morfologiczną przełomów i ścinek przygotowanych z kształtek wtryskowych.

Tabela 2

Oznaczenie gęstości i twardości
warstwy wewnętrznej i zewnętrznej włosełka

Seria	Gęstość [g/cm ³]		Twardość [°R]	
	warstwa			
	wewnętrzna	zewnętrzna	wewnętrzna	zewnętrzna
I	1,366	1,311	339,6	332,3
II	1,298	1,283	318,9	318,3
III	1,318	1,305	269,6	254,3
IV	1,348	1,288	281,3	247,0
V	1,374	1,318	274,6	235,6

Tabela 3

Twardość i udarność włosełek

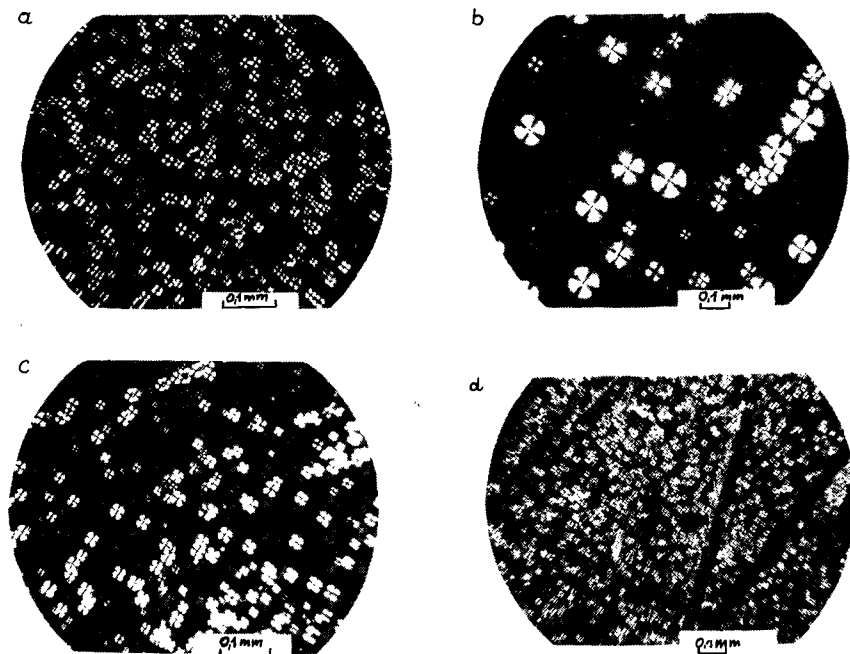
Seria	Strona włosełka	Typ włosełek					
		przezroczyste		przejściowe		matowe	
		twardość [°R]	udarność [kGcm/cm ²]	twardość [°R]	udarność [kGcm/cm ²]	twardość [°R]	udarność [kGcm/cm ²]
I	A	277,5 ± 14	2,74 ± 0,37*	303,0 ± 34	1,40 ± 0,39	323,0 ± 27	1,45 ± 0,60
	B	323,3 ± 14		319,0 ± 81		376,5 ± 19	
II	A	266,0 ± 52	1,33 ± 0,45	258,5 ± 34	1,23 ± 0,32	309,5 ± 34	1,44 ± 0,40
	B	325,0 ± 48		319,7 ± 92		386,5 ± 91	
III	A	269,6 ± 52	1,55 ± 0,45	251,8 ± 52	1,57 ± 0,26	-	-
	B	238,6 ± 49		244,3 ± 21			
IV	A	258,5 ± 49	1,70 ± 0,26*	257,6 ± 47	1,45 ± 0,26	280,3 ± 34	1,24 ± 0,65
	B	277,3 ± 19		264,5 ± 54		267,3 ± 29	
V	A	-	-	300,6 ± 27	1,68 ± 0,21	288,3 ± 19	1,54 ± 0,17
	B	-		355,7 ± 36		266,6 ± 52	

* udarność z karbem

3. ZESTAWIENIE I OMÓWIENIE WYNIKÓW

Stwierdzono, że krystalizacja PET w postaci cienkich błonek w temperaturze 353–373 K prowadzi do ukształtowania jednorodnej struktury sferulitycznej w postaci dobrze uformowanych sferulitów kołowych (rys.1a). Wielkość sferulitów rośnie wraz ze wzrostem temperatury i czasu wygrzewania. W temperaturze 373 K i 393 K zaobserwowano występowanie sferulitów o ostro zarysowanych granicach zewnętrznych oraz takich, których granice zewnętrzne przypominają promieniście rozchodzące się fibryle (rys.1b). Potwierdza

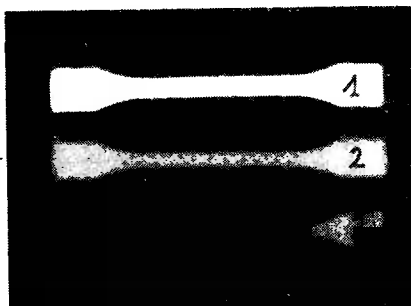
to wnioski z badań sferolitów PET sugerowane przez Geila [2] dotyczące ich fibrylnej budowy. Wygrzewanie w wyższych temperaturach powoduje wzrost niejednorodności wymiarów sferolitów. Stwierdzono także tendencję do tworzenia większych, zróżnicowanych wymiarami sferolitów ułożonych pasmowo (rys.1c). Dla porównania przedstawiono (rys.1d) strukturę sferolityczną błonki PET napełnionej włóknem szklanym (Elit 30 XP). Jest to obraz struktury charakterystyczny dla wszystkich błonek otrzymywanych w różnych warunkach krystalizacji. Na granicy większości włókien obserwuje się aglomeraty sferolitów. Niejednorodność tych aglomeratów może być powodem dużego rozrzutu wielkości udarności obserwowanych we wcześniejszych pracach [3]. Stwierdzono, że wzrost temperatury i czasu krystalizacji powoduje wzrost gęstości błonek otrzymanych z PET typu „błysk”. Gęstość wzrasta od 1,280 do 1,333 g/cm³. W przypadku PET napełnionego włóknem szklanym brak jest tej prawidłowości (danych nie przytaczamy).



Rys.1. Obrazy mikroskopowe błonek PET wykrysztalizowanych w różnych warunkach w świetle spolaryzowanym przechodzącym:

- a - temperatura 353 K, 60 minut,
- b - temperatura 423 K, 90 minut,
- c - temperatura 353 K, 60 minut,
- d - PET napełniony włóknem szklanym, temperatura 353 K, 30 minut

W tabeli 1 przedstawiono procentowy udział poszczególnych rodzajów kształtek wtryskowych sporządzony na podstawie wyglądu zewnętrznego (rys.2). Najwięcej kształtek wadliwych otrzymano w serii II.



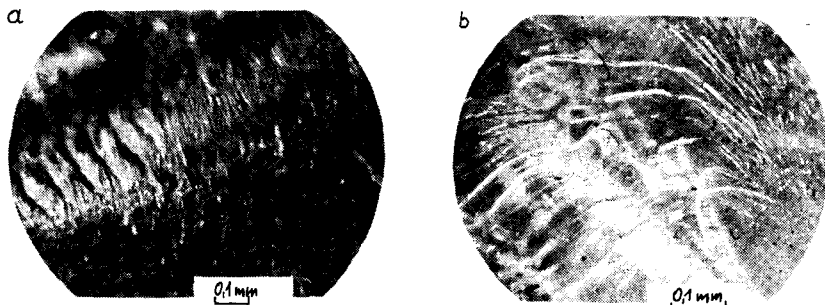
Rys.2. Rodzaje kształtek wtryskowych:
 1 - wiosełko matowe, seria II,
 2 - wiosełko przejściowe, seria V,
 3 - wiosełko przezroczyste, seria III

Ogrzewanie formy wtryskowej sprzyja powstawaniu kształtek matowych, chłodzenie formy powoduje powstawanie wiosełek przezroczystych.

W tabeli 2 zestawiono wyniki oznaczeń gęstości i twardości warstwy zewnętrznej i wewnętrznej wiosełek. Gęstość warstwy wewnętrznej we wszystkich przypadkach jest większa od gęstości warstwy zewnętrznej. Różnica ta wynosi około 3,5 %. Podobną prawidłowość obserwuje się dla twardości obu warstw. Te dwa fakty świadczą, że warstwa zewnętrzna ma mniejszy stopień krystaliczności w porównaniu z warstwą wewnętrzną. Wiąże się to z chłodzeniem wypraski. Jej ściana zewnętrzna ulega szybszemu chłodzeniu niż warstwa wewnętrzna. Tłumaczy to wyższy stopień krystaliczności warstwy wewnętrznej.

Pomiar twardości warstwy zewnętrznej poszczególnych wiosełek wykonano także od strony kanału wlewowego (A) oraz od strony stempla (B). Otrzymane wyniki (tab.3) wykazują znaczny rozrzut. W większości przypadków wiosełko od strony stempla jest twardsze. Warstwa tworzywa wpływająca do formy szybciej stygnie stykając się z przeciwległą stroną formy w porównaniu z tworzywem wypełniającym formę od strony kanału wlewowego. Jednocześnie z większą twardością obserwuje się występowanie wyraźnych wciągów na stronie (B) wiosełka. Wynika to ze zmniejszenia objętości tworzywa także wskutek procesu krystalizacji. W obrębie każdej z grup jakościowych otrzymanych kształtek wtryskowych występuje duża niejednorodność, która wyraźnie wpływa na wyniki przedstawione w tabeli 3. Stwierdzono zaskakująco duże różnice w udarności próbek. Największą udarność mają przezroczyste kształtki w seriach I i IV.

Analiza mikroskopowa przełomów próbek przezroczystych i przejściowych wykazuje obecność struktury fibrylnej, pasmowej i warstwowej (rys.3a). Przeważają jednakże struktury fibrylne o różnym stopniu agregacji. Nie stwierdzono występowania wyróżnionego kierunku ułożenia fibryl i ich aglomeratów. Struktura ma charakter niejednorodny. Można zauważyć układy drobnych, równoległych ułożonych fibryl, ich aglomeraty i struktury warstwowe. Drobne fibryle układają się w szersze pasma podzielone obszarami o mniejszej dwójłomności (rys.3b).



Rys.3. Obrazy mikroskopowe przełomów (światło odbite):
a - seria V, b - seria V

Struktury warstwowe układają się w większych przestrzeniach w sposób równoległy. W przełomach próbek matowych często obserwowano obecność aglomeratów ziarnistych, zbliżonych do struktury sferolitycznej. Obserwacje mikroskopowe ścinków wykazały, że stopień agregacji warstwy zewnętrznej jest mniejszy niż warstwy wewnętrznej próbki. Obserwowano drobne fibryle oraz obszary o subtelnej strukturze ziarnistej lub drobne układy warstwowe (rys.4). Na powierzchni wiosełka mogą układać się równoległe do kierunku płynięcia strugi tworzywa w formie.



Rys.4. Obraz mikroskopowy ścinków PET w świetle spolaryzowanym przechodzącym

Przeprowadzone badania wykazały, że granulowany politereftalan etylenowy ulega bardzo łatwo krystalizacji. W cienkich błonkach tworzą się dobrze rozwinięte struktury sferolityczne o różnym stopniu jednorodności. Obecność struktur sferolitycznych stwierdzono także w przełomach kształtek wtryskowych. Struktura morfologiczna kształtek wtryskowych jest bardzo niejednorodna. W kształtkach występują jednocześnie układy pasmowe, fibrylno-pasmowo-warstwowe i ziarniste o różnym stopniu agregacji. Szybka krystalizacja badanego PET powoduje utratę przezroczystości i pogorszenie właściwości mechanicznych. Proces ten jest przyczyną trudności w otrzymaniu jednorodnych kształtek wtryskowych o dobrych właściwościach mechanicznych.

LITERATURA

- [1] Broniewski T., Iwasiewicz A., Kapko J., Płaczek W.: Metody badań i ocena właściwości tworzyw sztucznych. WNT, Warszawa 1970, ss. 251, 328
- [2] Geil P.H.: Polymer Single Crystals. John Wiley and Sons, New York - London - Sydney 1963, p. 289
- [3] Karaś B.: Modyfikacja struktury nadcząsteczkowej wtryskowego politereftalanu etylenowego. Praca magisterska, ATR, Bydgoszcz 1987
- [4] Nowak Z.J., Suszkow W.A., Iwanowa E.A.: Wysokomol. Sojed., 12A /II/, 2742 (1967)
- [5] Praca zbiorowa: Ćwiczenia laboratoryjne z chemii fizycznej związków wielkocząsteczkowych. Skrypt UMK, Toruń 1972
- [6] Zachmann H.G., Stuart H.A.: Makrom. Chem., 44, 622 (1961)

A STUDY OF SOME PROPERTIES OF INJECTING POLYETHYLENETEREPTHALATE

Summary

Polyethyleneterephthalate (granular) from Elana Works in Toruń has been taken for searching properties and morphology. Basing on optical microscopy observation regarding thin films it have been found that PET crystallize in the form of spherulites which dimension depends on thermal conditions. Optical microscopy observation of fractures and cuttings from injected moulders have indicated the presence of arrangements, close to each other, composed of fibrill, banding, laminar and sub-angular grain structures of different aggregation. According to injection form temperature moulders show different impact resistance, Rockwell hardness and density. A proper choice of process parameters is required to obtain moulders with required properties.

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ ЭКСТРУЗИОННОГО ПОЛИЭТИЛТЕРЕФТАЛАТА

Резюме

Исследования свойств и морфологии проводили с использованием полиэтилтерeftалата типа "Блеск", производимого заводом Искусственных волокон "Элана" в Торуне. На основе микроскопических наблюдений тонких пленок доказали, что полиэтилтерeftалат кристаллизуется в форме сферолитов, величина которых зависит от термических условий. Наблюдения изломов и об-

резков из экструзионных форм показывают, что наряду с фибрильными системами выступают полосатые, слоистые и зернистые с разной степенью агрегирования. В зависимости от температуры экструзионной формы полученные образцы имеют другие свойства на удар, твердость, плотность. Соответственный подбор параметров переработки является нужным для получения образцов с хорошими свойствами.

Stanisław Zajchowski
Jan Skraga
Renata Gruszka
Jolanta Tomaszewska

BADANIA WPLYWU ZAWARTOŚCI KREDY NA PRZEBIEG PROCESU ŻELOWANIA
PLASTYFIKOWANEGO POLI/CHLORKU WINYLU/

Badano proces żelowania plastyfikowanego PCW zawierającego różne ilości kredy w charakterze napełniacza. Żelowanie prowadzono w plastografie Brabendera w trzech wybranych temperaturach: 403, 433 i 463 K. Zmiany zachodzące w mieszanke oceniano za pomocą plastometru kapilarnego IIRT, mierząc WSP w zależności od temperatury żelowania i ilości napełniacza.

1. WSTĘP

Wzrost produkcji i różnorodność otrzymywanych wyrobów z poli/chlorku winylu/ (PCW) spowodowały, że w ostatnich latach wiele uwagi poświęca się badaniom zależności właściwości gotowego produktu od stopnia żelowania PCW. Stopień żelowania pozwala na określenie ilościowych zależności pomiędzy parametrami przetwórstwa, strukturą morfologiczną PCW i wpływem tej struktury na właściwości fizykochemiczne [1]. Badania reologiczne prowadzone w plastografie Brabendera, ekstruzjometrze, wiskozymetrze kapilarnym i plastometrze kapilarnym uzupełniane są oceną struktury za pomocą mikroskopii optycznej i elektronowej.

Stwierdzono, że istotną cechą mieszanek PCW, która zależy od temperatury żelowania, jest ich zdolność do płynięcia [2]. Różnice w płynięciu materiału określano w ciśnieniowym wiskozymetrze kapilarnym. Otrzymane krzywe zależności ciśnienia wytłaczania od temperatury żelowania służą do określania stopnia żelowania [1, 3, 4]. Do badań tych wykorzystywano także ekstruzjometry typu wytłaczarek wyposażone w głowice umożliwiające pomiary różnic ciśnienia przepływającej strugi stopionego tworzywa [9].

Zastosowanie tych metod jest jednak ograniczone ze względu na niedostępność tej aparatury i jej wysoką cenę. Zdecydowanie prostszym i tańszym urządzeniem wykorzystywanym do badań wskaźnika szybkości płynięcia (WSP) jest plastometr kapilarny. Wykorzystanie pomiarów WSP do określania stopnia żelowania nieplastyfikowanego PCW zaproponowano w pracy [5], a dla

materiałów plastyfikowanych w pracach [8, 10]. Zbadano również zależność stopnia żelowania od temperatury żelowania [8].

Celem niniejszej pracy było określenie wpływu udziału napełniaczy na stopień żelowania.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Do badań stosowano suspensyjny poli/chlorek winylu/ Tarwinyl S-68, ftalan dwuoktylu FDO, stabilizator BMK-2, wosk WP-2, epoksydowany olej rzepakowy i kredę piotrowicką.

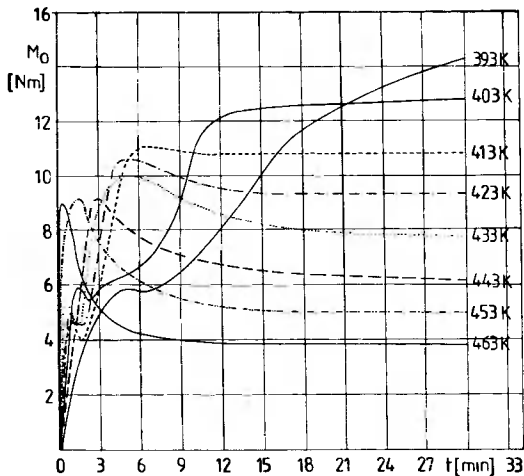
Mieszkankę podstawową przygotowano w szybkoobrotowym mieszalniku typu O2 MAO wg receptury: PCW S-68 - 100 cz.wag., FDO - 62,98 cz.wag., BMK-2 - 2,66 cz.wag., WP-2 - 0,37 cz.wag., epoksydowany olej rzepakowy - 0,31 cz.wag. i kreda piotrowicka - 19,74 cz.wag. PCW, stabilizator i wosk mieszano w temperaturze 353 K, następnie dodawano FDO i olej rzepakowy podwyższając temperaturę do 363 K i wprowadzano kredę. Do mieszanki podstawowej o zawartości 10,6 % kredy piotrowickiej dodawano kredę w ten sposób, aby jej procentowa zawartość wynosiła odpowiednio: 18,0; 25,0 i 32,0 % w stosunku do masy całej mieszanki. Po dodaniu kredy całość mieszano w temperaturze 363 K przez 15 minut.

Żelowanie prowadzono w komorze plastografu Brabendera o pojemności 50 cm³. Mieszanki w ilości 50 g wprowadzono do komory za pomocą klina z tłokiem. Badania procesu żelowania prowadzono w temperaturach 403 - 463 K, przy szybkości obrotu mieszadeł 28 obr./min., w ciągu 30 minut. Dla mieszanki podstawowej przeprowadzono także badania plastograficzne w temperaturze 403 K zmieniając co 5 g wielkość wsadu w granicach od 40 do 80 g.

Próby żelowane w komorze plastografu Brabendera i suche mieszanki poddano badaniom na plastometrze kapilarnym IIRT w zakresie temperatur 403 - 444 K, stosując obciążenie tłoka 392 N i dyszę 8/2 mm. Do oczyszczonego cylindra plastometru z uprzednio ustaloną temperaturą wprowadzano 6 g rozdrobnionego plastyfikatu. Napełnianie cylindra trwało około jedną minutę. W czasie napełniania materiał ubijano ręcznie upychaczem, przykrywano dopasowanym krążkiem teflonowym i zakładano tłok z obciążeniem. Po upływie 10 minut zwalniano obciążenie i rozpoczynano pomiar. Czas odcinania kolejnych odcinków wytłoczonego tworzywa dostosowywano do szybkości jego wypływu. Odcięte odcinki ważono i obliczano wartość wskaźnika szybkości płynięcia (WSP) w przeliczeniu na 10 minut.

3. ZESTAWIENIE I OMÓWIENIE WYNIKÓW

Na rysunku 1 przedstawiono plastogramy mieszanki podstawowej (zawierającej 10,6 % kredy). Przebieg krzywych jest charakterystyczny dla mieszanek plastyfikowanego PCW [6, 7, 8].



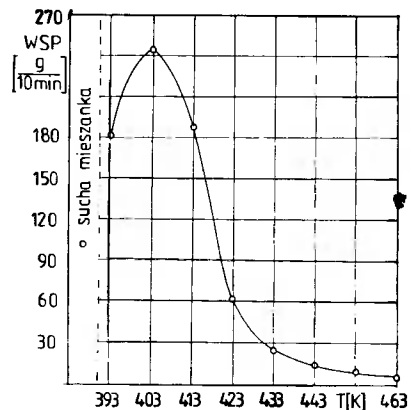
Rys. 1. Zależność momentu obrotowego od czasu żelowania w plastografie Brabendera

Przebieg plastogramów oraz czasy osiągnięcia charakterystycznych punktów krzywych zależą od temperatury ugniatania. Dla mieszanek ugniatanych w temperaturach 393, 403 i 413 K po osiągnięciu punktu uplastycznienia nie występuje typowe obniżenie momentu obrotowego. W zakresie temperatur 423 - 463 K wraz ze wzrostem temperatury czas osiągnięcia punktu uplastycznienia zmniejsza się od 5 minut do 30 sekund, a końcowa wartość momentu obrotowego (M_0) proporcjonalnie maleje, co jest spowodowane zmniejszeniem oporów mieszania związanych ze spadkiem lepkości układu.

Otrzymane w plastografie Brabendera plastyfikaty poddano badaniom plastometrycznym wg metodyki [5, 8, 10]. Stosowano dyszę $L/D = 8/2$ mm, temperaturę pomiaru (T_{WSP}) 403 K i obciążenie $P = 392$ N. Otrzymane wyniki przedstawiono na rysunku 2.

Dla mieszanki ugniatanej w temperaturze 393 K wartość WSP wynosi 180 g/10 minut, następnie wzrasta wraz ze wzrostem temperatury żelowania i osiąga maksimum 245 g/10 minut w temperaturze 403 K. W temperaturach 413 - 433 K obserwuje się gwałtowny spadek szybkości płynięcia. Dalszy wzrost temperatury nie wpływa istotnie na obniżenie wartości WSP, której minimum wynosi 6 g/10 minut dla mieszanki żelowanej w temperaturze 463 K.

Na rysunku 2 naniesiono również wartość WSP dla suchej mieszanki. Charakterystyczny przebieg omawianej krzywej odzwierciedla zmiany zachodzące w strukturze ziaren PCW-S podczas ugniatania. Stosunkowo niewielkie płynięcie suchej mieszanki uwarunkowane



Rys. 2. Zależność wskaźnika szybkości płynięcia od temperatury żelowania

Charakterystyczny przebieg omawianej krzywej odzwierciedla zmiany zachodzące w strukturze ziaren PCW-S podczas ugniatania. Stosunkowo niewielkie płynięcie suchej mieszanki uwarunkowane

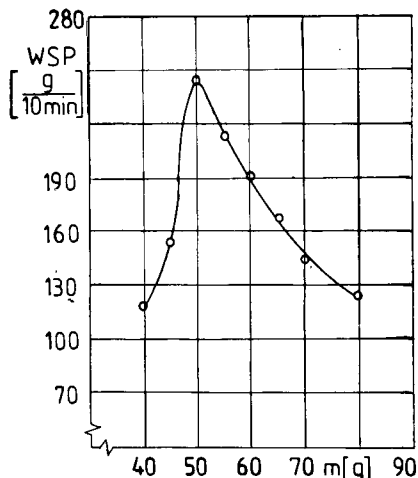
jest utrudnionym przemieszczaniem się przez dyszę praktycznie niezdeformowanych agregatów trwale połączonych ziaren pierwotnych, powstałych w trakcie polimeryzacji.

Do temperatury 403 K praktycznie nie występuje zjawisko żelowania mieszanki; o wzroście wartości WSP decyduje stopień mechanicznego roztarcia ziaren wyjściowych. Powyżej tej temperatury rozpadowi ziaren towarzyszy ponowne ich łączenie, a szybkość płynięcia jest wypadkową procesu rozdrabniania i zapoczątkowanego procesu monolityzacji ziaren. W miarę wzrostu temperatury zaczyna dominować ten ostatni proces, decydując o gwałtownym spadku WSP. Począwszy od temperatury 443 K spadek ten jest łagodniejszy. Można przyjąć, że mieszanka otrzymana w temperaturze 463 K jest praktycznie całkowicie zżelowana. Dla przyjętych warunków żelowania maksymalne mechaniczne roztarcie ziaren, a w związku z tym maksymalna wartość WSP, występuje w temperaturze 403 K. Stopień roztarcia ziaren zależy nie tylko od temperatury żelowania, lecz również od sił ścinających związanych z masą wsadu do komory plastografu. W celu określenia wpływu wielkości wsadu na wartość WSP przeprowadzono dodatkowe badania plastograficzne w temperaturze 403 K zmieniając co 5 g masę wsadu w zakresie od 40 do 80 g. Otrzymane próby poddano badaniom plastometrycznym w sposób analogiczny jak poprzednio. Wyniki w postaci krzywej zależności WSP od masy wsadu przedstawiono na rysunku 3.

Najniższą wartość WSP uzyskano dla próby o masie wsadu 40 g, następnie WSP wzrosło osiągając maksimum dla 50 g. Dalszy wzrost masy wsadu powoduje spadek wartości WSP. Z powyższej krzywej wynika, że masa wsadu 50 g i przyjęta wcześniej temperatura żelowania 403 K warunkują maksymalne rozdrobnienie ziaren. Mieszkę otrzymaną w tych warunkach określić można zerowym stopniem żelowania.

W pracy [8] przedstawiono wyniki badań nad określeniem wpływu długości dyszy na wartość WSP. Stwierdzono, że optymalną dyszą, przy stosowaniu której następuje płynięcie w całym zakresie temperatur żelowania, jest dysza o $L/D = 8/2$ mm.

W celu określenia optymalnej temperatury pomiaru WSP przeprowadzono badania plastometryczne mieszanek żelowanych w temperaturze 403 i 463 K (minimalnie i maksymalnie zżelowanej) zmieniając temperaturę cylindra plastometru (T_{WSP}) w zakresie od 403 do 444 K. Wyniki przedstawiono w postaci krzywych płynięcia na rysunku 4. Mieszanki te wybrano celowo, gdyż wykazywały one największe różnice wartości WSP (rys.2). W przedziale temperatur cylindra 403 - 433 K różnice w płynięciu mieszanki niezżelowanej i zżelowanej są największe, w związku z czym w tym właśnie zakresie można

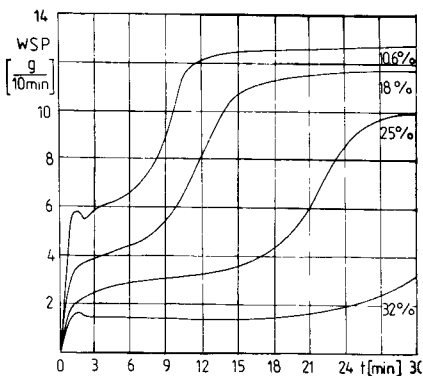


Rys.3. Zależność wskaźnika szybkości płynięcia od masy wsadu w komorze plastografu Brabendera

przewodzą badania WSP. Z uwagi na względy praktyczne oznaczenia (dokładność pomiaru czasu przy odcinaniu kolejnych odcinków wytłaczanego tworzywa) wartość WSP nie powinna przekraczać 250 g/10 minut. W związku z tym T_{WSP} nie powinna przekraczać 418 K. Uwzględniając dodatkowo konieczność wyeliminowania ewentualnego niekontrolowanego dożelowania mieszanki w trakcie pomiaru, za najwłaściwszą temperaturę oznaczenia uznano 403 K.

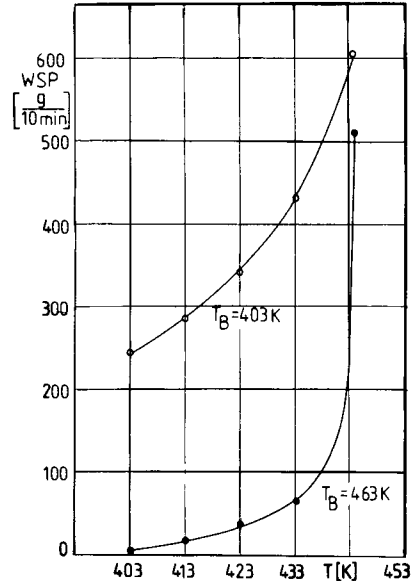
Do dalszych badań plastograficznych mieszanek zawierających różne ilości kredy na podstawie analizy otrzymanych wyników dla mieszanki podstawowej wybrano trzy temperatury - 403, 433 i 463 K. W tych bowiem temperaturach uwidaczniają się charakterystyczne zmiany struktury mieszanki najbardziej istotna z punktu widzenia przetwórstwa PCW.

Plastogramy mieszanek o różnym udziale kredy ugniatanych w temperaturze 403 K przedstawiono na rysunku 5. Maksymalny M_0 dla mieszanki podstawowej osiągniany jest po 14 minutach. Wzrost M_0 spowodowany jest łączeniem się ziaren PCW w większe agregaty. W danej temperaturze ich ilość decyduje o wartości M_0 . Zwiększenie udziału kredy zmniejsza ilość PCW w stosunku do masy mieszanki



Rys.5. Plastogramy mieszanek żelowanych w temperaturze 403 K

przebieg krzywych żelowania mieszanek o zawartości 10,6; 18 i 25 % kredy jest zbliżony. Wpływ udziału kredy poprzez zwiększanie ciężaru nasypowego widoczny jest na plastogramach w pierwszych trzech minutach po napełnieniu komory. Również w tym przypadku wzrost ciężaru nasypowego powoduje spa-

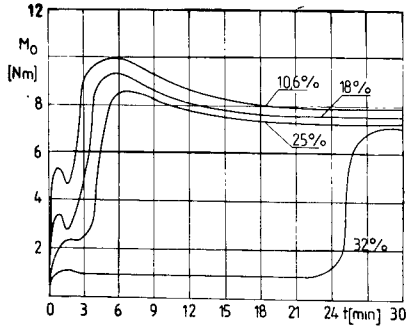


Rys.4. Zależność wakażnika szybkości płynięcia od temperatury cylindra plastometru

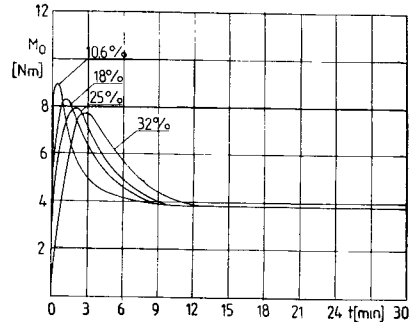
i zwiększa jej ciężar nasypowy. Powoduje to obniżenie sił ścinających występujących pomiędzy poszczególnymi ziarnami i łatwiejsze ich przemieszczanie. Wpływ tych dwóch efektów wydłuża czas osiągnięcia punktu uplastycznienia. W miarę wzrostu udziału kredy obserwuje się jednocześnie obniżenie wartości M_0 osiągniętego po punkcie uplastycznienia. W przypadku mieszanki zawierającej 32 % kredy jej wpływ jest tak znaczny, że po 30 minutach nie osiągnięto punktu uplastycznienia.

W temperaturze 433 K (rys.6)

dek M_0 . Dla mieszanki o zawartości 32 % kredy M_0 utrzymuje najniższą wartość do około 24 minut, po tym czasie następuje wzrost M_0 świadczący o żelowaniu mieszanki. Żelowanie mieszanek o mniejszym udziale kredy następuje po 5-6 minutach.



Rys.6. Plastogramy mieszanek żelowanych w temperaturze 433 K

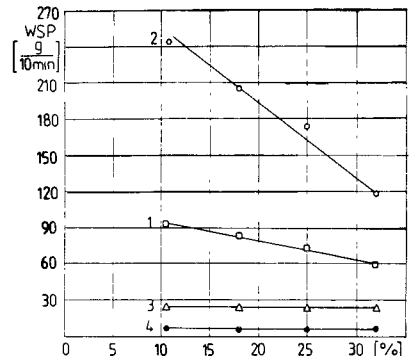


Rys.7. Plastogramy mieszanek żelowanych w temperaturze 463 K

Plastogramy mieszanek ugniatanych w temperaturze 463 K przedstawiono na rysunku 7. Wszystkie one żelują, osiągając punkt uplastycznienia w zależności od ilości kredy w czasie od 30 sekund do 3 minut. Po osiągnięciu tego punktu we wszystkich przypadkach M_0 gwałtownie maleje i przyjmuje stałą wartość 3,8 Nm po około 12 minutach.

Z porównania plastogramów przedstawionych na rysunkach 5, 6 i 7 wynika, że wpływ kredy na przebieg żelowania mieszanek jest tym większy, im niższa jest temperatura prowadzenia procesu.

Suche mieszanki i wszystkie plastyfikaty otrzymane w plastografii Brabendera poddano badaniom plastometrycznym. W oparciu o wartości WSP otrzymane dla mieszanki podstawowej oznaczenia w plastometrze prowadzono w temperaturze 403 K, pod obciążeniem $P = 392$ N, stosując dyszę o $L/D = 8/2$ mm. Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku 8. W tych warunkach istotą pomiaru wartości WSP jest określenie oporu, jaki stwarza mieszanka przy wejściu do dyszy plastometru. Opory związane z przemieszczaniem jej przez dyszę i wyjściem z niej są w niewielkiej mierze związane ze stopniem żelowania i można je zaniedbać. Płynięcie suchej mieszanki (prosta 1) w niewielkim stopniu zależy od udziału kredy. W badanym przedziale jej zawartości WSP obniża się od 95 g/10 minut do 60 g/10 minut. O płynięciu suchej mieszanki decyduje zatem głównie trwałość połączeń między ziarnami pierwotnymi, w mniejszym



Rys.8. Zależność wskaźnika szybkości płynięcia od temperatury żelowania i zawartości kredy

zaś stopniu oddziaływania pomiędzy nimi a cząstkami kredy oraz oddziaływania pomiędzy samą kredą. Próby żelowane w temperaturze 403 K (prosta 2) płyną w porównaniu do suchych mieszanek zdecydowanie szybciej. Zależność WSP od udziału kredy jest także w przybliżeniu prostoliniowa. Wraz ze wzrostem zawartości kredy wartość WSP gwałtownie spada od 245 g/10 minut do 117 g/10 minut. Zarówno dla suchej mieszanki, jak i ugniatanej w 403 K, mechanizm płynięcia zależny jest w głównej mierze od stopnia zniszczenia wyjściowej struktury PCW, natomiast wpływ zawartości kredy jest bardziej widoczny dla próby żelowanej w temperaturze 403 K. Mieszanki żelowane w temperaturach 433 i 463 K (proste 3 i 4) przyjmują stałą wartość WSP niezależną od zawartości kredy, odpowiednio 25 i 6 g/10 minut. Dla prób żelowanych w temperaturach 433 i 463 K cząstki napełniacza nie wpływają na płynięcie mieszanki, które uwarunkowane jest jedynie żelowaniem ziaren PCW.

Z badań plastograficznych i plastometrycznych wynika, że wpływ zawartości kredy uwidacznia się w przypadku suchej mieszanki i plastyfikatorów ugniatanych w niższych temperaturach, gdy o płynięciu decyduje głównie roztarcie ziaren wyjściowych poli/chlorku winylu/. W wyższych temperaturach żelowania, gdy płynięcie związane jest z mechanicznym niszczeniem stopionych ziaren, udział kredy nie wpływa na szybkość płynięcia mieszanki.

LITERATURA

- [1] Benjamin P.: Conference PVC - Processing. Egham 1978
- [2] Gonze A.: Chimie et Industrie - Genie Chimique 104, 422 (1971)
- [3] Lamberty M.: Plastiques Mod. et Elast. nr 12, 82 (1974)
- [4] Marshall D.E., Higgs R.P., Obaude O.P.: Conference PVC - Processing II. Brighton 26-28.04.1983
- [5] Parey J., Zajchowski S.: Plastverarbeiter 32, 724 (1981)
- [6] Piszczek K.: Wpływ dodatku diwinylobenzenu na niektóre właściwości plastyfikowanego poli/chlorku winylu/. Zesz. Nauk. ATR, Chemia i Technologia Chemiczna 9, Bydgoszcz 1989, ss.23-30
- [7] Skraga J., Zajchowski S., Piszczek K.: Polimery 26, 91 (1981)
- [8] Zajchowski S.: Badania właściwości przetwórczych oraz stopnia żelowania plastyfikowanego PCW. Zesz. Nauk. ATR, Chemia i Technologia Chemiczna 9, Bydgoszcz 1989, ss.39-47
- [9] Zajchowski S., Parey J.: Arbeitsbericht IKV Aachen 1981
- [10] Zajchowski S., Piszczek K., Skraga J.: Przemysł Chemiczny 66, 361 (1987)

THE INFLUENCE OF CHALK ON THE COURSE
OF GELATION PROCESS OF PLASTICIZED PVC

Summary

The influence of various quantity of chalk on the gelation process of plasticized PVC has been studied. The gelation has been carried out using Brabender plastograph in following temperatures: 403, 433 and 463 K. The temperature and the amount of filler influencing on the changes taking place in mixture were tested using capillary plastometer IIRT by measurement of MFI.

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕЛА НА ПРОЦЕСС ЖЕЛАТИНИЗАЦИИ
ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ПВХ

Резюме

Исследовали желатинизацию пластифицированного ПВХ с разным количеством мела в виде наполнителя. Пластифицирование вели в пластографе Брэндера в температурах: 403, 433 и 463 К. Желатинизацию смеси оценивали с помощью пластометра ИИРТ. Измеряли индекс расплава в зависимости от температуры желатинизации и количества наполнителя.

8600,-

ISSN 0208-6360